Ueber die Bindungsart der Halogenatome bei den Ketohalogeniden ungesättigter Ketone;

von *F. Straus*.

[Erste Abhandlung.]

(V. Mittheilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan.)¹⁾

[Mittheilung

aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. E.]

(Eingelaufen am 23. October 1909.)

Lässt man auf die *Chlorcarbinole*, die als Umsetzungsproducte der Ketochloride mit Silberoxyd in vorausgehenden Arbeiten²⁾ beschrieben sind, in hydroxylfreien Lösungsmitteln *Bromwasserstoff* einwirken, so muss man zu Chlorobromiden gelangen.

Die Stelle des labilen Chlors der Ketochloride ist auf dem Umweg über Hydroxyl durch Brom ersetzt, das *Bromatom* muss also labil sein. Man konnte daher auf eine Reihe Fragen Antwort erwarten, die aus der Untersuchung der Ketochloride allmählich zur experimentellen Beantwortung gestellt sind. Sie lassen sich unter dem Gesichtspunkte zusammenfassen, unter welchen Bedingungen eine Kohlenstoffvalenz ionogen werden kann. Schon früher habe ich die Vermuthung geäußert, dass die Ketochloride hierfür ein in mancher Beziehung geeigneteres Material als das Triphenylchlormethan abgeben dürften, weil ein weiterer, ablösbarer Substituent, das zweite Chloratom, die Stelle des dritten Phenylkerns vertritt.

Die Darstellung der Chlorobromide aus den Carbinolen gelingt ebenso leicht, wie die Rückbildung der Ketochloride mittelst Salzsäure, der sie nachgebildet ist:

$$(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH})_2.\text{CCl}(\text{OH}) + \text{HCl} = (\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH})_2.\text{CClCl} + \text{H}_2\text{O}.$$

¹⁾ Frühere Mittheilungen vergl. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2977 (1906); **40**, 2689 (1907); **42**, 1804 und 2168 (1909).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2689 (1907) und **42**, 1804 (1909).

Man kann entweder *Bromwasserstoff* auf die Benzol-lösung der Carbinole einwirken lassen und das gebildete Wasser mit Bromcalcium absorbiren, oder *Acetylbromid* anwenden, das, wie Acetylchlorid wirkend, Hydroxyl durch Brom ersetzt. Beide Reagentien wirken in der Kälte momentan ein. Trotzdem stellten sich bei der so einfach erscheinenden Reaction unerwartete Complicationen ein, die ihren Grund in einer weiteren Umsetzung der gebildeten Chlorobromide mit überschüssigem Bromwasserstoff und dem als Trockenmittel unvermeidlichen Bromcalcium haben. Den hierbei sich abspielenden Reactionen ist im Folgenden ein eigener Abschnitt gewidmet; hier sei kurz vorweggenommen, dass die Schwierigkeiten in der Bildung von *Ketodibromiden* $(C_6H_5.CH:CH)_2.CBr_2$ bestehen, die durch Krystallisation nicht abgetrennt werden können. Da diese Beimengung die Eigenschaften der Präparate, auch die Schmelzpunkte, kaum ändert, selbst bis zu einem relativ hohen Betrag die analytischen Bestimmungen, mit Ausnahme der indirecten Einzelbestimmung der Halogene, nicht merklich beeinflusst, so war die Erkenntniss dieser Verhältnisse sehr erschwert und die ganze weitere Untersuchung ist dadurch sehr mühsam geworden.

Von dieser Nebenreaction abgesehen, die sich, einmal erkannt, unschwer vermeiden liess, bietet die Isolirung der Chlorobromide keine Schwierigkeit, wenn, wie bei allen Arbeiten auf diesem Gebiet, Feuchtigkeit peinlichst ausgeschlossen wird. Zur Untersuchung dienten die Derivate des *p,p-Dichlorbenzalacetophenons* (I)³⁾ und *Dibenzalacetons* (II)⁴⁾

³⁾ Auch für die Darstellung von Chlor- und Bromtriphenylmethan lässt sich die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das Carbinol in Benzollösung und bei Gegenwart der entwässerten Calciumsalze vorthellhaft verwenden und führt bei Verwendung reinen Carbinols sofort zu sehr reinen Präparaten.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1804 (1909).

Die Körper krystallisiren leicht und schön, äusserlich in den Formen der Ketochloride, mit denen sie isomorphe Mischungsreihen bilden, wie aus dem Fehlen jeder Schmelzpunktsdepression zu schliessen ist. Sie sind deutlich *gelb*; es ist selbstverständlich, dass in beiden untersuchten Fällen nach Möglichkeit ein Irrthum in dieser Richtung, d. h. eine diese Färbung bedingende Verunreinigung, ausgeschlossen worden ist. Die sicherste Bestätigung fand die Beobachtung inzwischen durch die Darstellung intensiv citronengelber Chlorobromide und Dibromide, an deren Körperfärbung ein Zweifel nicht bestehen kann.

Damit zeigt sich auf's Neue, wie weit die Analogie dieser Ketohalogenide mit den Halogentriphenylmethanen geht — denn auch Triphenylbrommethan ist deutlich gelb — und die Chlorobromide ordnen sich damit bei denjenigen organischen Bromiden bezw. Jodiden ein, die selbst gelb, deren zugehörige Chloride aber heller oder für den sichtbaren Theil des Spectrums überhaupt farblos sind.⁵⁾

In dem *Schema* ihrer Reactionen stimmen die Chlorobromide mit den Ketochloriden so vollkommen überein, dass die Ausführungen der vorhergehenden Arbeiten theilweise wörtlich übertragen werden können. Dies gilt einmal von dem Verhalten der ungesättigten Kette: *eine* der Doppelbindungen hat ihre Additionsfähigkeit eingebüsst, sodass das Benzalacetophenonderivat Brom überhaupt nicht addirt, Dibenzalacetonechlorobromid nur ein Dibromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CCIBr \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ bildet.

Bei allen Reactionen, die mit einem Austausch von Halogen verbunden sind, die also dem allgemeinen Schema

entsprechen, tauschen sie ebenfalls nur *ein* Halogenatom aus; es kommt jedoch bei den Chlorobromiden die für

⁵⁾ Vergl. dazu Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 68 (1909).

das gestellte Problem sehr wichtige Frage hinzu, *in welchem Verhältniss* sich die beiden Halogenatome an der Umsetzung betheiligen. In Betracht kommt hauptsächlich die Einwirkung von Wasser und von Methylalkohol. Beschränkt man sich auf die Berechnung der Aequivalentverhältnisse, so wird hierbei *ein* Molekül Halogenwasserstoff abgespalten, also *ein* Atom Halogen durch OH bzw. OCH_3 ersetzt. Untersucht man aber den abgespaltenen Halogenwasserstoff gewichtsanalytisch, so zeigt sich, dass *überwiegend* sich das Brom an der Umsetzung betheiligt, dass aber stets auch ein geringer Theil des Chlors in Reaction getreten ist, für den ein äquivalenter Theil Brom als schwer austauschbar im Molekül verbleibt. Zahlenmässig treten etwa 96 pC. des vorhandenen Broms und 4 pC. des Chlors in Reaction. Es hat bis jetzt nicht den Anschein, als ob in den Schwankungen dieses Verhältnisses eine für die einzelnen Chlorobromide charakteristische Constante sich verberge, die eine constitutive Eigenschaft darstellt; jedenfalls liegen die in den einzelnen Fällen gefundenen Werthe⁶⁾ so nahe beieinander, dass die durch die Umrechnung sich enorm vergrössernden normalen Fehler der Analyse die Unterschiede verwischen. Das Verhalten der Chlorobromide wird vollständig also durch folgende Gleichung dargestellt:

Als Umsetzungsproducte entstehen demnach Carbinole bzw. deren Methyläther, die den reinen, früher beschriebenen Chlorderivaten zwar zum Verwechseln ähnlich sind, sich auch im Schmelzpunkt kaum unterscheiden und stimmende Analysenwerthe geben.⁷⁾ Die Beimengung

⁶⁾ Es bezieht sich das mit auf noch unpublicirte Fälle.

⁷⁾ Es ist nach dem Verhalten von Ketochloridchlorobromidgemischen wohl anzunehmen, dass auch die anderen Chlorderivate mit ihren entsprechenden Bromderivaten zusammenkrystallisiren werden.

der bis jetzt in reinem Zustand noch unbekannten Bromcarbinole (bezw. ihrer Methyläther) verräth sich aber durch den Bromgehalt; bei der Zersetzung mit Säuren, die zu Keton führt⁸⁾, wird Bromwasserstoff neben Chlorwasserstoff frei. Auch überschüssiges Silberoxyd vertheilt sich in ähnlicher Weise auf die beiden Halogene; die Reaction beschränkt sich ebenfalls auf den Austausch von *einem* Halogenatom, d. h. es reagirt ein Aequivalent des Halogens. Die Umsetzung kann hier aus experimentellen Gründen nicht durch Analyse des ausgetretenen Halogensilbers controlirt werden. Dafür wurde das Carbinol aus dem Chlorobromid des p,p-Dichlorbenzalacetophenons analysirt, bei dem die Reaction überaus glatt verläuft. Es enthielt etwa 2 pC. Bromcarbinol beigemischt. In diesem Verhalten bei der Umsetzung liegt zugleich der experimentelle Beweis, dass es sich bei den Chlorobromiden um selbständige chemische Individuen handelt, nicht um zusammenkrystallisirende molekulare Gemenge von Dichlorid und Dibromid. Dieser Hinweis ist besonders mit Rücksicht auf die Leichtigkeit des doppelten Austausches der Halogene nicht überflüssig.

Abgesehen von diesem einen Punkt, der durch die Verschiedenheit der beiden Halogenatome bedingt ist und hinsichtlich seiner theoretischen Bedeutung später gewürdigt werden soll, stimmt der qualitative Verlauf der Reaction vollständig mit dem Verhalten der Chloride überein. Unterschiede gegenüber den Ketochloriden zeigen sich jedoch in der *Geschwindigkeit*, mit der die Umsetzungen verlaufen; sie schliessen sich aber der allgemeinen Erfahrung an, dass Bromide bei Austauschreactionen reactionsfähiger sind wie die entsprechenden Chloride. Da die Bildung der Methyläther momentan erfolgt und zeitlich nicht verfolgbar ist, habe ich mit Herrn W. Hüssy die Umsetzung mit Wasser untersucht. Die gewählte Methode war die gleiche, wie wir sie in

⁸⁾ Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2994 (1906).

einer bereits publicirten⁹⁾ Untersuchung der Ketochloride verwendet haben und unterliegt den gleichen Einwänden, die an jener Stelle eingehend kritisch besprochen sind.¹⁰⁾ Die Resultate sind in der folgenden Tabelle¹¹⁾ zusammengestellt; die nicht ausgezogenen, jeweils mit dem Suffix a bezeichneten Curven geben die Reaktionsgeschwindigkeit

Fig. 1

der entsprechenden Chloride, die aus der veröffentlichten Arbeit zum Vergleich nochmals beigegeben sind.

1. $(C_6H_5)_3CBr$. 2. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CClBr \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.
3. $C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot C_6H_5$. 4. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CClBr \cdot C_6H_4 \cdot Cl$.

⁹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2168 (1909).

¹⁰⁾ Das Zahlenmaterial ist in der Dissertation des Herrn W. Hüsey publicirt (Strassburg 1909).

¹¹⁾ Da der ausgetretene Halogenwasserstoff titrimetrisch bestimmt wurde, kommt nicht zum Ausdruck, dass er aus einem Gemenge von Brom- und Chlorwasserstoff besteht.

Darnach bewirkt der Ersatz von Chlor durch Brom durchweg eine sehr erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, während die gegenseitige Stellung der einzelnen Halogenide zueinander nicht geändert ist. Es ist selbstverständlich, dass für die Bromide solcher Ketone, deren Chloride bereits momentan mit Wasser reagiren¹²⁾, ebenfalls die Curve mit der Ordinate zusammenfällt. Für die Beurtheilung der Werthe des Benzophenonbromids muss ebenfalls auf Ausführungen an früherer Stelle verwiesen werden.

Gefärbte Complexverbindungen.

Die Chlorobromide bilden, wie die Ketochloride, mit conc. Schwefelsäure unter Halogenwasserstoffentwicklung gefärbte Sulfate, die sich in der überschüssigen Säure lösen. Eine analytische Untersuchung des hierbei austretenden Halogenwasserstoffs ist unterblieben, es muss aber aus dem Vorangehenden gefolgert werden, dass sich Brom und Chlor, wenn auch sehr ungleich, an der Umsetzung betheiligen. Demnach ist in der Lösung ein Gemenge der beiden Sulfate

und I $(C_6H_5 \cdot CH:CH)_2 \cdot CCl \cdot SO_4H$

II $(C_6H_5 \cdot CH:CH)_2 \cdot CBr \cdot SO_4H$,

bezw. ihrer Complexverbindungen mit weiteren Molekülen Schwefelsäure, anzunehmen.¹³⁾ Für das Auge unterscheiden sich die Lösungen nicht von denen der Chloride, die nur das Sulfat I enthalten. Untersucht man aber das Absorptionsspectrum, so ist der in der Gestalt unveränderte Streifen um ein geringes nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben. Die kleine Verschiebung, 1 $\mu\mu$, fällt eben noch in die Fehlergrenzen der Bestimmung; es ist aber auffallend, dass wir sie bei allen, auch in dieser Arbeit nicht veröffentlichten Chlorobromiden einwandfrei und unter einen Irrthum thunlichst aus-

¹²⁾ a. a. O. Curve 1 der Tabelle.

¹³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2991 (1906) und 40, 2693 (1907).

schliessenden Bedingungen wiederfanden. Sie könnte dadurch eine reale Bedeutung gewinnen, dass wir bei dem einzigen, bisher untersuchten Ketodibromid feststellten, dass der Ersatz von Cl durch Br in dem Kation (entsprechend dem Sulfat II) den Absorptionsstreifen um $7\text{ }\mu$ verschiebt. Darnach könnte die kleine, bei den Chlorobromiden beobachtete Verschiebung optisch die Anwesenheit der kleinen zu erwartenden Menge von Sulfat II verrathen.

Entsprechend den Lösungen der Sulfate sind die Lösungen in *flüssigem Schwefeldioxyd* gefärbt; die Spaltung in Ionen dürfte hier ebenfalls in *zwei* Richtungen verlaufen:

wobei I erheblich überwiegt. Jedenfalls ist die Dissoziation weit stärker als bei den Ketochloriden, wie aus der grösseren Intensität der Färbung geschlossen werden muss. Speciell für das Derivat des p,p-Dichlorbenzalacetophenons ist, gegenüber den farblosen Lösungen des Chlorids, die Erscheinung so, dass concentrirte Lösungen ebenfalls farblos sind, beim Verdünnen aber zunehmend Farbe annehmen, die beim Concentriren wieder verschwindet. Darauf ist früher¹⁴⁾ schon Bezug genommen, und mit Rücksicht darauf dem auffallenden Verhalten des Chlorids eine principielle Bedeutung abgesprochen worden. Die stärkere Dissociation kann nur auf Rechnung der Spaltung in der Richtung I gesetzt werden und würde damit die Beobachtung von Walden¹⁵⁾ in der Triphenylmethanreihe bestätigen, wonach das Bromid eine erheblich grössere Leitfähigkeit zeigt, wie das Chlorid.¹⁶⁾

¹⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1811 (1909).

¹⁵⁾ Ebenda **35**, 2025 (1902).

¹⁶⁾ Leitfähigkeitsbestimmungen der Chlorobromide in flüssigem Schwefeldioxyd sollen demnächst ausgeführt werden.

Von Metallsalzen ist zunächst *Quecksilberbromid* auf die Chlorobromide zur Einwirkung gebracht worden. Das Benzalacetophenonderivat verbindet sich damit ebenso wenig wie das Chlorid. Dibenzalacetonechlorobromid dagegen bindet, ebenfalls in Analogie mit dem zugehörigen Chlorid, vier Moleküle, nur scheint der Complex durch Lösungsmittel weit geringere Spaltung in seine Componenten zu erleiden. Mit *Zinntetrabromid* machten wir ähnliche Erfahrungen wie Walden¹⁷⁾; die Neigung des Bromids zur Bildung von Complexen ist geringer als die des Tetrachlorids. Wir erhielten keine krystallisierten Derivate. Umsetzungsgeschwindigkeit, Dissociationsgrad und Fähigkeit zur Complexbildung ordnen demnach die Chlorobromide übereinstimmend in die gleiche Reihe wie die entsprechenden Chloride.¹⁸⁾

Der gegenseitige Austausch der Halogenatome.

Es ist bei der Besprechung der Darstellung der Chlorobromide darauf hingewiesen worden, dass man nur dann Präparate mit richtigem Verhältniss der Halogene erhält, wenn die Einwirkung überschüssigen Bromwasserstoffs und Bromcalciums thunlichst vermieden wird. Die Erklärung konnte nur darin gesucht werden, dass zwischen den Calciumsalzen bezw. den freien Halogenwasserstoffsäuren und den Ketohalogeniden sich ein doppelter Austausch der Halogenatome abspielt. Die Vermuthung hat sich als richtig erwiesen.

Wir haben sie zunächst bei den Triphenylhalogenmethanen geprüft, deren völlige Analogie mit den Ketohalogeniden durch die früheren Arbeiten sichergestellt ist. Die Verhältnisse liegen hier einfacher. Triphenylchlormethan setzt sich in Benzollösung mit Bromwasserstoff grösstentheils zu Triphenylbrommethan um; die Umsetzung ist durch ein Gleichgewicht begrenzt, das auch

¹⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2028 (1902).

¹⁸⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2171 u. f. (1909).

bei der Einwirkung molekularer Mengen Chlorwasserstoff auf das Bromid erhalten wird:

Es ist mit der Bildung von ca. 85 pC. Triphenylbrommethan erreicht. Die Untersuchung gründet sich auf die Halogenbestimmung der rohen, d. h. nicht umkristallisirten Reactionsproducte, und enthält unter den gewählten Bedingungen so zahlreiche Fehlerquellen, dass, trotz der relativ guten Uebereinstimmung auch der quantitativen Ergebnisse, der Hauptwerth auf die qualitative Feststellung der Reaction gelegt werden muss. Ueberaschend ist, dass die Reaction sich in ziemlich verdünnter Lösung abspielt — die verwendeten Lösungen waren ca. $\frac{1}{4}$ normal an Halogenwasserstoff —, dass das System vollständig homogen ist, sodass die verschiedene Löslichkeit eines der Componenten keine Rolle spielen kann, und dass die Umsetzung so rasch verläuft, dass sie unwillkürlich an Ionenreactionen erinnert. Bezeichnend ist in dieser Hinsicht ein Versuch, bei dem bereits nach 5 Minuten der gesammte gelöste Halogenwasserstoff durch Kalk gebunden wurde und der mit anderen, viele Stunden gehenden Versuchen gut übereinstimmende Werthe ergab.

Chlor- und Bromcalcium reagiren in der gleichen Weise, wenn man die Benzollösung der Triphenylhalogenmethane mit ihnen bei Zimmertemperatur in Berührung lässt. In dem Gleichgewicht

überwiegt die Bildung des Triphenylbrommethans. Da die Versuche vorerst nur mit überschüssigen, aber nicht genau abgewogenen Mengen der Calciumsalze ausgeführt wurden, können Schlüsse auf die exacte Zusammensetzung im Gleichgewicht, vor allem Vergleiche mit der Einwirkung der freien Halogenwasserstoffsäuren nicht gezogen werden; auch über die Geschwindigkeit der

Einwirkung können bis jetzt keine Angaben gemacht werden; in der Regel blieben die Versuche 20 Stunden in Gang.

Für die Chloride und Chlorobromide der ungesättigten Ketone werden die Verhältnisse dadurch complicirter, dass das zweite Halogenatom mit in Betracht gezogen werden muss. Dadurch ergibt sich einmal eine experimentelle Schwierigkeit, die kaum völlig zu überwinden sein dürfte: legt man als Mass für die Zusammensetzung des Gemischs, wie oben, den durch Analyse gefundenen Chlorgehalt der Präparate zu Grunde, so bleibt zunächst fraglich, ob dieser als Ketochlorid oder Chlorobromid in Rechnung zu setzen ist. Bis zu einem gewissen Grade kann eine Entscheidung dadurch getroffen werden, dass man mit dem Ergebniss der Gesamtanalyse die Menge der Halogene vergleicht, die bei der Umsetzung mit Methylalkohol austritt, und das Verhalten der reinen Chlorobromide mit zur Beurtheilung heranzieht, die bei dieser Reaction ja hauptsächlich Brom und nur untergeordnet Chlor austauschen. So ergibt sich eine ungefähre Grenze, über die hinaus festgebundenes Brom als Dibromid¹⁹⁾, labiles Chlor als Dichlorid in Rechnung zu setzen ist. Selbstverständlich gestatten die so gewonnenen Zahlen nur Schätzungen über die quantitative Zusammensetzung des Gleichgewichts, ermöglichen aber den Einblick in die qualitativ sich abspielenden Vorgänge.

Zur Untersuchung dienten die Derivate des Dibenzalacetons. Das Chlorid reagirt in Benzollösung sofort mit Bromwasserstoff unter Bildung von Chlorobromid, mit dem sich ein Gleichgewicht I einstellt. Bis hierher

¹⁹⁾ Die inzwischen abgeschlossene Untersuchung eines Ketodibromids hat ergeben, dass auch diese Körper mit Methylalkohol bezw. Wasser nur *eines* der Bromatome momentan austauschen:

besteht also wieder Analogie mit Triphenylchlormethan. *Sehr viel schwieriger* wird aber auch das zweite Chloratom durch Brom ersetzt, und das bisher unbekannte Ketodibromid des Dibenzalacetons in einem zweiten Gleichgewicht (II) mit dem Chlorobromid gebildet, sodass die gesammte Reaction sich folgendermassen darstellt:

Es ist nicht ausgeschlossen, dass diesem complicirteren Gleichgewicht auch bereits die erste Reactionsstufe entspricht, nur ist die mit 1 Mol. Bromwasserstoff gebildete Menge Dibromid ausserordentlich gering.

Aus der Umsetzung mit Methylalkohol folgt einwandfrei, dass das Chlorobromid als Zwischenstufe entsteht, dass es sich also nicht um das einfache Gleichgewicht

handeln kann, da dann je die Hälfte der beiden Halogene als Halogenwasserstoff austreten müsste. Die Trennung in zwei Stufen wird ferner berechtigt durch den ganz verschiedenen Charakter, den die Reaction in ihrer zweiten Hälfte annimmt. Wird das Chlorid mit 2 Mol. Bromwasserstoff behandelt, so sind, nach dem Chlorgehalt berechnet, noch etwa 50 pC. Chlorobromid vorhanden. Der Chlorgehalt der Präparate nimmt dann nur noch sehr langsam ab: durch viermalige Wiederholung der Behandlung mit einem Ueberschuss von jeweils bis zu 4 Molekülen haben wir schliesslich die Beimengung an Chlorobromid bis auf 5 pC. heruntergedrückt. Die bromreichen Präparate ähneln in ihrem Verhalten den Chlorobromiden, nur ändert sich mit zunehmendem Bromgehalt der Krystallhabitus und die Lösungen der Sulfate

in conc. Schwefelsäure zeigen einen mehr blauen Ton.²⁰⁾ Die Einwirkung von Bromwasserstoff wird ohne Schwierigkeit zu einer allgemeinen Darstellung der Ketobromide ausgearbeitet werden können. Sobald diese Komponente rein vorliegt, sollen die ganzen Gleichgewichtsverhältnisse einer erneuten Untersuchung unterzogen werden.

Der Angriff des zweiten Chloratoms erfolgt bei den verschiedenen Chlorobromiden verschieden leicht. Wir begegneten der Schwierigkeit erst bei der Darstellung des Dibenzalacetonderivats, während das Chlorobromid des Benzalacetophenons auch mit überschüssigem Bromwasserstoff rein erhalten wurde. Umgekehrt ist uns die Darstellung von Chlorobromiden der sehr reactionsfähigen methoxylirten Ketone aus den Carbinolen überhaupt noch nicht gelungen, ohne dass in geringem Maasse Substitution durch Brom stattfindet. Die Reaction zeigt also, so weit sich bisher beurtheilen lässt, die gleiche Abhängigkeit von der Constitution wie die Umsetzung mit Wasser, die Complexbildung u. s. w. Ob das Gleiche auch, was Reaktionsgeschwindigkeit oder Zusammensetzung des Gleichgewichts anbelangt, für die erste Stufe der Reaction gilt, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Auch gegenüber Bromcalcium zeigen die beiden Halogenatome des Ketochlorids ähnliche Unterschiede. Während relativ leicht ein Zustand erreicht wird, der Gleichung I (bezw. Gleichung III unter den gleichen Vorbehalten wie für die Einwirkung von Bromwasserstoff) entspricht,²¹⁾ findet eine weitere Einwirkung auch

²⁰⁾ Der Schmelzpunkt der Präparate sinkt und da angenommen werden darf, dass auch die Ketodibromide Mischkrystalle bilden werden, dürfte der Schmelzpunkt des reinen Bromids nur wenig über dem des Chlorids, also niedriger wie der des Chlorobromids liegen. Das einzige bisher dargestellte Bromid aus p,p-Dimethoxybenzalacetophenon schmilzt 20° tiefer als das zugehörige Chlorid.

²¹⁾ Wir schüttelten gewöhnlich die Benzollösung 24 Stunden mit 2 Mol. Bromcalcium.

auf das zweite Chloratom nur sehr langsam statt, sodass z. B. bei dreitägiger weiterer Einwirkung von 2 Mol. *frischen* Bromcalciums noch etwa 67 pC. Chlorbromid vorhanden waren.

Es scheint nicht, als ob die besprochenen Umsetzungen an die Entstehung *gefärbter* Doppelverbindungen als Zwischenproducte gebunden sind. Zwar beobachtet man, dass bei den Halogentriphenylmethanen sich die Calciumsalze — bzw. bei freien Halogenwasserstoffsäuren die Lösungen — hellgelb färben, bei den Ketohalogeniden ist aber nirgends das Auftreten der kaum zu übersehenden violetten Färbungen zu beobachten; äusserlich macht nichts auf die sich abspielende Reaction aufmerksam. Dazu kommt, dass bei dieser Temperatur die reinen Substanzen weder fest, noch in Lösung sich mit Halogenwasserstoffsäuren oder Halogencalciumsalzen zu Doppelverbindungen vereinigen.

Der Wirkung der freien Halogenwasserstoffsäuren und ihrer Calciumsalze entgegengesetzt ist die des Chlorsilbers, wenn es ebenfalls auf die Benzollösung der Ketohalogenide zur Einwirkung kommt. Gomberg²²⁾ hat diese Reaction zur Ueberführung von Triphenylbrommethan in das Chlorid benutzt, und es hat sich herausgestellt, dass ebenso ein relativ geringer Ueberschuss bereits die Chlorobromide in die Ketochloride zurückverwandelt.

Es scheint sogar, als ob es sich hier, übereinstimmend mit den Angaben von Gomberg, nicht um ein Gleichgewicht handle; wenigstens war bei mehrtägigem Behandeln der Chloride mit überschüssigem Bromsilber unter den gleichen Bedingungen in einem Fall nur ein spurenweiser Eintritt von Brom qualitativ nachweisbar, das Chlorid des Dibenzalacetons wurde sogar vollkommen bromfrei zurückerhalten.

²²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1836 (1902).

Ueber die Umsetzung organisch gebundener Halogenatome mit anorganischen Salzen der Halogenwasserstoffsäuren liegen Untersuchungen vor allem von Lothar Meyer und seinen Schülern vor,²³⁾ die systematisch den Einfluss untersuchen, den die Natur der anorganischen Componente, in engeren Grenzen auch die Constitution der organischen Halogenverbindung hat. Die Reactionen gehen unter ganz anderen Bedingungen vor sich, verlangen durchweg langes Erhitzen auf höhere Temperatur und verlaufen theilweise nur unter Vermittelung von Alkohol als Lösungsmittel, haben also wenig Gemeinsames mit den glatt und leicht in der Kälte sich einstellenden Gleichgewichten, wie sie hier bei der Verwendung der wasserfreien Calciumsalze auftreten. Zudem kommen diese Arbeiten speciell für die Haloidsalze des Calciums zu dem Schluss, dass diese zum Austausch von Brom und Jod gegen Chlor geeignet sind, also gerade die entgegengesetzte Reaction begünstigen sollen. Der Austausch von Brom und Jod gegen Chlor durch gefälltes Chlorsilber ist eine besondere bei Phosphonium- und Ammoniumsalzen häufig verwendete Methode, wenn sie auch erst Gomberg auf nicht hydroxylhaltige Lösungsmittel übertragen zu haben scheint.

Dagegen sind freie Halogenwasserstoffsäuren in dieser Richtung kaum untersucht worden, wenn man von einigen Versuchen mit Jodwasserstoff, theils bei hohen Temperaturen, theils bei Gegenwart von Jodphosphonium absieht.²⁴⁾ Nur Fosse hat kürzlich²⁵⁾ eine Beobachtung

²³⁾ Diese *Annalen* **225**, 146 (1884) und **231**, 257 (1885).

²⁴⁾ Vergl. z. B. *Ber. d. d. chem. Ges.* **18**, 1531 (1885) und **31**, 2561 (1898). Ein von Wegscheider (*Monatsh. d. Chem.* **18**, 329 [1897]) mitgetheilte Fall, wo es sich um den bei hoher Temperatur verlaufenden umkehrbaren Austausch von organisch gebundenem Chlor und Brom handelt, wird in anderem Zusammenhang weiter unten besprochen werden.

²⁵⁾ *Compt. rend.* **1909**, **I**, 1607. Leider sind die Angaben von Fosse sehr unvollständig und lassen über die experimentellen Bedingungen, selbst über das Lösungsmittel im Unklaren. Es scheint sich um Auflösungen der Salze in conc. wässrigen Säuren zu handeln.

mitgetheilt, wonach ähnliche umkehrbare Umwandlungen zwischen Bromid und Chlorid durch die freien Halogenwasserstoffsäuren bei Oxoniumsalzen des Dinaphthopyrans auftreten, deren Salzcharakter bereits sehr ausgeprägt erscheint. Darnach scheint es, dass es sich um eine neue spezifische Reaction des ionogen an Kohlenstoff gebundenen Halogens handelt, die dafür charakteristisch ist. Es soll daher durch eine ausgedehnte Untersuchung entschieden werden, inwieweit der Austausch von organisch gebundenem Halogen durch freie Halogenwasserstoffsäuren und damit zusammenhängend, das leichte und glatte Reagiren mit anorganischen Salzen verallgemeinert werden kann.

Bis jetzt sind von aliphatischen Halogenalkylen nur das tertiäre Butylchlorid und -bromid herangezogen worden. Diese zeigen nach den Untersuchungen von Henry²⁶⁾ manche Aehnlichkeit mit Triphenylchlormethan, das Jodid nach Walden²⁷⁾ sogar bereits eine messbare Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd. Die physikalischen Eigenschaften dieser Halogenverbindungen haben die Untersuchung sehr erschwert und bis jetzt nicht erlaubt, die Einwirkung freier Halogenwasserstoffsäuren in molekularen Mengen zu untersuchen. Qualitativ liess sich aber feststellen, dass auch hier ein umkehrbarer doppelter Austausch erfolgt. Weniger klar liegt die Umsetzung mit wasserfreien Calciumhaloidsalzen, die hier ohne Verdünnungsmittel geprüft werden musste. In wiederholten Versuchen konnte stets ein geringe Einwirkung von Chlorcalcium auf das Bromid constatirt werden, während Bromcalcium, auch im Ueberschuss angewandt, das Chlorid völlig unverändert lässt. Dass das Benzol als Lösungsmittel für die Reaction eine entscheidende Rolle spielen sollte, ist schwer einzusehen, da sein Lösungsvermögen für die Calciumsalze wohl ver-

²⁶⁾ Rec. trav. chim. **25**, 138 (1906).

²⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2029 (1902).

nachlässigt werden darf. Es scheinen, auch nach dem Verhalten der Ketchloride zu schliessen, überhaupt die freien Halogenwasserstoffsäuren weiterer Anwendung fähig zu sein, selbst unter Berücksichtigung des Umstands, dass sie die Durchführung der Reaction im homogenen System erlauben.

Fig. 2.

Da in einer früheren Abhandlung auf den Zusammenhang hingewiesen worden ist, der zwischen der Geschwindigkeit der Reaction

und den sonstigen Eigenschaften des Chlorids besteht, haben wir auch nach der dort benutzten Methode die

Einwirkung von Wasser auf die Butylhalogenide untersucht. Merkwürdiger Weise fanden wir in der Literatur über diese Reaction keine quantitativen Angaben, obwohl gerade in letzter Zeit ihre Umkehrung, die Umwandlung der Carbinole in die Halogenverbindungen, eingehend untersucht worden ist. Wir waren über die Raschheit der Umsetzung erstaunt, die die Tertiärbutylhaloide etwa den Ketohalogeniden des Dibenzalacetons an die Seite stellt, besonders da vielfach bei Darstellungsvorschriften Durchschütteln mit Wasser vorgeschrieben ist. Zugleich zeigt sich in diesem Fall schlagend an einem weiteren Beispiel, dass der erwähnte Zusammenhang mit der ionogenen Tendenz der Halogenatome kein einfacher ist, sondern dass noch andere Factoren hierbei eine Rolle spielen müssen.

Theoretisches.

Alle Reactionen der Ketochloride zeigen das Gemeinsame, dass dabei *einem* der beiden Halogenatome eine bevorzugte Rolle zufällt. Eine Erklärung wurde darin gesehen, dass die beiden Chloratome *von vorn herein* verschiedenartig an das Kohlenstoffatom gebunden seien, nur das eine, das „typische“, durch eine ionogene Valenz. Diese Vorstellung, die in dieser allgemeinen Fassung bis jetzt zur Deutung der Thatsachen genügte, ist verschiedenen Einwänden begegnet. Baeyer²⁸⁾ wollte darin nichts anderes sehen, als die verschiedene Reactionsfähigkeit der Halogenatome des Phosgens, die in der stufenweisen Ueberführbarkeit zu den Estern der Kohlensäure zum Ausdruck kommt. Ich habe nie geleugnet, dass auch sonst Beispiele vorhanden sind, wo an das gleiche Kohlenstoffatom gebundene Halogenatome sich verschieden verhalten, habe auch selbst derartige Fälle citirt,²⁹⁾ die vielleicht sogar nicht ohne innere Beziehung

²⁸⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3085 (1907).

²⁹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2981 Anm. (1906).

zu dem Verhalten der Ketochloride sind. Das Verhalten des Phosgens scheint mir jedoch zum Vergleich aus dem Grunde nicht geeignet, weil, nach allem, was wir über die Reactionen der Säurechloride wissen, die Reaction primär in einer Addition an die Kohlenstoff-Sauerstoffdoppelbindung besteht, der nachträglich erst die Abspaltung von Halogenwasserstoff folgt; es kommt daher in dem Verhalten ein Unterschied in der Additionsfähigkeit dieser Doppelbindung zum Ausdruck, je nachdem die beiden übrigen Valenzen durch zwei Chloratome, oder durch Chlor und Methoxyl abgesättigt sind. Neuerdings hat dann Baeyer⁸⁰⁾ die Vermuthung geäußert, „dass das zweite Chloratom seine festere Bindung erst durch die Vereinigung des ersten mit Zinnchlorid erwirbt“. Dem gegenüber möchte ich einwenden, dass die gleiche Verschiedenheit ja auch bei allen doppelten Umsetzungen, z. B. mit Wasser, Methylalkohol oder Eisessig sich zeigt, die ohne Zwischenbildung gefärbter Complexe sich abspielen. Dagegen war bis jetzt die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass erst *durch* den Ersatz von Chlor durch Hydroxyl bzw. seine Aether und Ester die Reactionsfähigkeit des zweiten Halogenatoms derart herabgesetzt werde. Diese Annahme dürfte nun ebenfalls durch den stufenweisen Verlauf der Einwirkung von Bromwasserstoff und Bromcalcium widerlegt sein. Denn es ist ausgeschlossen, dass Chlor und Brom ein an das gleiche Kohlenstoffatom gebundenes zweites Halogenatom derart ungleich beeinflussen sollten. Somit muss daran festgehalten werden, dass die verschiedene Reactionsfähigkeit der beiden Chloratome durch eine von vornherein verschiedene Bindungsart des einen bedingt ist.

In anderer Richtung führt aber die Untersuchung der Chlorobromide zu einer nothwendigen Erweiterung dieser Vorstellung. Nach der Bildungsweise der Chloro-

⁸⁰⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2631 (1909).

bromide sollte man erwarten, dass das Brom die Stelle des bevorzugten Chloratoms einnimmt, bei allen Umsetzungen also ausschliesslich in Reaction tritt. Im Vorangehenden ist aber ausgeführt, dass das Schema sämtlicher Reactionen ein anderes ist: es tritt im Ganzen 1 Mol. Halogenwasserstoff aus, aber dieses stammt nur in der Hauptsache von labilem Brom, ein kleiner Theil verdankt seine Entstehung labilem Chlor, *für das eine äquivalente Menge Brom sich der Umsetzung entzieht*. Das ist ungezwungen nur zu verstehen, wenn wir in den Chlorobromiden ein Gemisch zweier Isomeren annehmen, die sich durch die Natur des labilen Halogenatoms unterscheiden:

d. h. mit anderen Worten: das Chlorobromid ist kein starres Gebilde, sondern die Bindung oscillirt zwischen den beiden Halogenatomen. Das Molekül existirt in zwei valenzisomeren Formen, und was wir als Chlorobromid fassen, stellt ein Gleichgewicht dar, eine feste Lösung beider Formen, in der I überwiegt. Damit sind auch die Beobachtungen bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und Bromcalcium wohl vereinbar. Die Erklärung für das abweichende Verhalten des zweiten Chloratoms hierbei kann schwerlich darin gesucht werden, dass unter Umkehrung der Verhältnisse hier im Gleichgewicht die Bildung des Chlorids überwiegen sollte. Es wird vielmehr nur derjenige Antheil an Chlor der weiteren Einwirkung zugänglich sein, der in der Form II vorliegt. Dadurch ergibt sich ungezwungen die langsame Umsetzung in der zweiten Stufe der Reaction. Aber auch das Verhalten der Carbinole und ihrer Methyläther wird damit verständlich, wenn wir annehmen, dass hier fast ausschliesslich das Hydroxyl ionogen gebunden ist.

Consequenter Weise muss darnach auch die Vorstellung über die Natur der Ketochloride modificirt werden. Thatsächlich sind *beide* Halogenatome *gleich* gebunden,

aber nur in dem Sinne, dass die ionogene Bindung gleichmässig wechselt, sodass wir, könnten wir die beiden gleichartigen Atome kennzeichnen, ebenfalls ein Gemisch aus gleichen Theilen zweier Formen feststellen würden, denen folgende Formelbilder entsprechen:

Darnach scheint es so gut wie ausgeschlossen, dass, im Falle beide Halogenatome, wie in den Chlorbromiden, verschieden sind, beide isomeren Formen gesondert zu existiren vermögen und damit den alten Satz von der Gleichartigkeit der Kohlenstoffvalenzen in dieser schroffsten Form zu widerlegen erlaubten. Ihre Darstellung wäre theoretisch auf folgendem Wege denkbar:

Gleichwohl ist die experimentelle Durchführung der Reactionen in Angriff genommen; es kann in Kürze darüber berichtet werden.

Ungleiche Bindung gleichartiger Atome ist in letzter Zeit von Hantzsch³¹⁾ und Meisenheimer³²⁾ auch für Derivate des fünfwerthigen Stickstoffs angenommen worden. Speciell die eine Thatsache, auf die Hantzsch hauptsächlich Bezug nimmt, dass die Dibromide tertiärer Basen sich nicht zu den bromwasserstoffsäuren Salzen der Aminoxyde verseifen lassen, dass also die Reaction

nicht realisirbar ist, scheint mit der Beständigkeit der Bromcarbinole durchaus wesensverwandt.

Auf einen Punkt mehr formaler Natur sei hier noch hingewiesen. Wo wir bei anderen Elementen das Auftreten ionogener Valenzen beobachten, ist es an höhere

³¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2161 (1905).

³²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3966 (1908).

Werthigkeitsstufen gebunden, z. B. bei den Ammonium-, Sulfonium- und Jodoniumverbindungen. Nur beim Kohlenstoff kann ionogene Bindung auch in der normalen Werthigkeitsstufe stattfinden und dadurch ein allmählicher Uebergang von der gewöhnlichen Bindungsart in seiner Abhängigkeit von den übrigen Bausteinen des Moleküls sich verfolgen lassen. Diese Sonderstellung des Kohlenstoffs ist mit seiner Stellung im periodischen System im Einklang.

Die Chlorobromide der ungesättigten Ketone stehen weiterhin in Beziehung zu den letzten Arbeiten von Gomberg³³⁾ über halogen-substituierte Triphenylchlormethane. Ihrer von Gomberg angenommenen tautomeren Nebenform sind sie in ähnlicher Weise vergleichbar, wie das Dibenzalacetone dem Chinon.

Und wie sich für einige Reactionen der Ketone, z. B. Metallchloriden gegenüber,³⁴⁾ Analogien ergeben, muss auch das Verhalten der Halogenverbindungen ge-

³³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1847 (1907) und **42**, 406 (1909).

³⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2568 (1908).

wisse Parallelen aufweisen. Nun zeigen aber bereits die Chlorobromide diejenige Anordnung der Atome, die durch Umlagerung aus den Triphenylhalogenmethanen erst entstehen und zur Complexbildung befähigt sein soll. Entweder müssten also von den Chlorobromiden zwei Salzreihen existieren, eine von der normalen, eine zweite von einer durch chinoide Umlagerung entstandenen Form sich ableitend;³⁵⁾ oder die völlig analoge Erscheinung bei beiden Körperklassen wäre auf verschiedene Ursachen zurückzuführen, was durch den bis ins Kleinste gehenden Parallelismus widerlegt erscheint.

Ebensowenig sind mit dem Verhalten der Chlorobromide bei Umsetzungen mit hydroxylhaltigen Körpern die Resultate von Baeyer³⁶⁾ und Tschitschibabin³⁷⁾ vereinbar, wonach bei der Zersetzung gefärbter Doppelsalze von im Kern halogenirten Triphenylhalogenmethanen mit ungleichen Halogenatomen *ausschliesslich* das vorher an den Methankohlenstoff Gebundene ausgetauscht wird. Von einem chinoid constituirten Doppelsalz ist vielmehr zu erwarten, dass stets überwiegend Bromwasserstoff austritt. Eine letzte Möglichkeit, diese Beobachtungen mit der chinoiden Formel noch in Einklang zu bringen, lag nur in der Annahme der Existenz valenz-isomerer Formen, die Tschitschibabin³⁸⁾ auch bereits in Erwägung gezogen hat; sie sind Analoga der beiden isomeren Formen der Chlorobromide. Auch hierin haben die Chlorobromide bis zu einem gewissen Grade eine Entscheidung gebracht und diese Erklärungsmöglichkeit ausgeschlossen.

Es fragt sich, wie damit die letzten Versuche von Gomberg vereinbar sind. Gomberg glaubt, die Existenz der gefärbten tautomeren Nebenform in den Schwefeldioxydlösungen durch den Austausch des Kern-

³⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1873 (1907).

³⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3083 (1907).

³⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3965 (1907).

³⁸⁾ a. a. O. S. 3968.

halogens gegen das aliphatisch gebundene endgültig bewiesen zu haben. Ich möchte aber darauf aufmerksam machen, dass eine ganz ähnliche Reaction von Hantzsch³⁹⁾ bei halogen-substituirten Diazoniumsalzen (I) beobachtet worden ist,⁴⁰⁾ und schliesslich hat Wegscheider,⁴¹⁾ wenn auch erst bei höherer Temperatur, die gleiche Umsetzung bei trihalogensubstituirt Anilinen (III) realisiert. In diesen beiden letzten Fällen ist aber eine Erklärung auf chinoider Basis nicht möglich. Der Parallelismus tritt noch deutlicher hervor, wenn man das Analoge der Reactionen darin sieht, dass ionogen gebundenes Halogen durch Vermittelung eines Atoms, Kohlenstoff im einen (II), Stickstoff in den beiden anderen Fällen, an den Kern gebunden ist:

Durch den vor Kurzem erbrachten Nachweis,⁴²⁾ dass die den Strom leitenden gefärbten Lösungen ebenfalls Komplexe der Halogenide mit Schwefeldioxyd enthalten, die in einzelnen Fällen analysirt werden konnten, ist der letzte Fall ausgeschieden, wo Färbung ohne Complexbildung auftreten sollte. Damit gewinnt aber die Werner'sche Annahme sehr an Wahrscheinlichkeit, in der Complexbildung die *nothwendige Bedingung* für Ionisation und Färbung zu sehen. Jedenfalls fällt damit die Berechtigung, eine tautomere Nebenform *als solche* in diesen Lösungen anzunehmen. Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass für ein nach der Kehrman'schen Formulirung constituirtes Triphenylchlormethan salzartige Eigenschaften mindestens ebenso

³⁹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2335 (1897).

⁴⁰⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2179 (1909).

⁴¹⁾ Monatshefte d. Chem. **18**, 329 (1897).

⁴²⁾ G. Lutz, Dissertation Strassburg 1909.

unerwartet und analogielos sind; im Gegentheil scheint mir in dem *allmählichen* Uebergang der normalen zur ionogenen Bindung, wie er sich in seiner Abhängigkeit von der Constitution verfolgen lässt, eine immer gewichtigere Stütze für die Auffassung von Baeyer und Werner zu erstehen.

Experimentelles.

I. Chlorbromid des p,p-Dichlorbenzalacetophenons.

(In Gemeinschaft mit A. Ackermann.)

Man löst Chlorcarbinol⁴³⁾ in etwa seinem fünffachen Gewicht trocknen Benzols, giebt reichlich geschmolzenes Bromcalcium zu und lässt unter Eiskühlung und ständigem Umschwenken aus einem Tropftrichter mit Bromwasserstoff gesättigtes Benzol eintropfen; jede Zugabe bewirkt eine Trübung durch ausgeschiedenes Wasser, die vom Trockenmittel aufgenommen wird. Die Reaction ist beendet, wenn die Flüssigkeit beim Oeffnen deutlich raucht und weiterer Zusatz von Bromwasserstoff keine Trübung mehr hervorruft; die Lösung ist hellgelbbraun. Nach einer halben Stunde saugt man den überschüssigen Bromwasserstoff an der Pumpe grösstentheils ab, lässt weitere 12 Stunden über dem Trockenmittel stehen und concentrirt stark bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, um den noch gelösten Bromwasserstoff möglichst zu entfernen.⁴⁴⁾ Die passend wieder mit Benzol verdünnte Lösung wird jetzt unter Feuchtigkeitsabschluss filtrirt und im Vacuum zur Trockne gedampft. Das Bromid hinterbleibt als hellbraungelbe Krystallmasse, die mit Petroläther in der Reibschale rasch zerrieben, abgesaugt

⁴³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1818 (1909).

⁴⁴⁾ Mit Rücksicht auf die Erfahrungen, die später bei der Darstellung des Dibenzalacetonechlorobromids mitgetheilt sind, dürfte es sich empfehlen, auch hier die Einwirkung des überschüssigen Bromwasserstoffs möglichst abzukürzen und nach der dort gegebenen Vorschrift zu arbeiten.

und sorgfältig getrocknet wird. Ausbeute 110—120 pC. des angewandten Carbinols. Schmelzp. des Rohproducts: 94—95°. Zur weiteren Reinigung wird das Bromid durch längeres Kochen in viel Petroläther vom Siedepunkt 40—60° gelöst; es krystallisirt daraus in derben, radial angeordneten, hellgelben Prismen. Schmelzp. 98,5 bis 99,5°.

0,1766 g gaben 0,3110 CO₂ und 0,0452 H₂O.

0,2548 g „ 0,4203 AgBr + AgCl, im Cl-Strom geschmolzen⁴⁵⁾ 0,3902 AgCl.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₀ Cl ₃ Br	Gef.
C	47,81	48,03
H	2,65	2,84
Cl	28,28	28,46
Br	21,24	21,25

Der Körper ist leicht löslich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, kaltem Ligroin und stark gekühltem Aether. Da der hellgelben Farbe des Bromids eine gewisse Bedeutung zukommt, haben wir auf jede Weise versucht, den Körper farblos zu erhalten. Behandlung mit reiner Thierkohle und Wechsel des Lösungsmittels hatten keinen Erfolg; besonders Aether ist sonst sehr geeignet, gefärbte Verunreinigungen der Ketohalogenide zurückzuhalten. Auch die farblosen Mutterlaugen

⁴⁵⁾ Halogen wurde durchweg durch Glühen der Substanz mit Kalk bestimmt und nur die Vorsicht gebraucht, einen Ueberschuss von Salpetersäure beim Lösen des Kalkes thunlichst zu vermeiden.

Die zahlreichen, im Verlaufe der Arbeit ausgeführten Bestimmungen von Brom neben Chlor führten zu einigen vielleicht nicht allgemein bekannten Erfahrungen über diese Methode. Entgegen der Angabe der meisten analytischen Lehrbücher erhielten wir brauchbare Resultate nur, wenn sowohl das Gemenge der Halogensilberverbindungen vollkommen durchgeschmolzen wurde, als auch im Chlorstrom das Halogensilber längere Zeit (etwa 15') geschmolzen blieb; eine Verflüchtigung von Halogensilber tritt hierbei nicht ein, die Tiegel bleiben bei einer Wiederholung der Behandlung schliesslich bis auf $\frac{1}{10}$ mg constant. Auch bei sehr ungleichen Mengen der Halogene erhält man absolut zuverlässige Resultate, ohne durch fractionirte Fällung vorher anzureichern. Die Bestimmungen wurden durchweg im Gooch-Tiegel ausgeführt.

liefern beim Einengen stets wieder Krystallisationen von der gleichen hellgelben Farbe. Da zudem gerade bei diesem Keton Chlorid und Chlorcarbinol sehr leicht rein und blendend weiss erhalten werden, kann die Färbung des Bromids nicht auf einer Verunreinigung beruhen, sondern muss dem Körper eigenthümlich sein.

Zur Darstellung des Bromids ist die vorherige Isolirung des Carbinols nicht nöthig; man löst das ölige Rohproduct,⁴⁶⁾ wie es beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibt, in Benzol und führt nach der oben gegebenen Vorschrift in das Bromid über. Die Ausbeute an Rohproduct ist gleich der Menge des angewandten Chlorids.

Das Bromid addirt kein Brom:

3,8 g wurden in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit wenigen Tropfen einer verdünnten Brom-Schwefelkohlenstofflösung versetzt. Nach zweistündigem Stehen in directer Julisonne war die Bromfarbe nicht verschwunden. Aus der im Vacuum eingedampften Lösung wurden 3 g reines Bromid zurückgewonnen.

Gemenge des Chlorobromids mit dem früher beschriebenen Dichlorid zeigen Schmelzpunkte, die *zwischen* denen der reinen Substanzen liegen; die Körper scheinen daher Mischkrystalle zu bilden. Wir überzeugten uns qualitativ von der für die experimentelle Untersuchung

	p,p-Dichlorbenzal- acetophenon Schmelzpunkte	Triphenyl- methan Schmelzpunkte	Dibenzal- acetone ⁴⁷⁾ Schmelzpunkte
Chlorid . . .	56—57°	112—113°	77—78°
Bromid . . .	97°	151—152	91—92
Gemisch I .	58	113—121	79,5—82
Gemisch II.	63 (55° sintern, 85° klar geschmolzen)	118—130	80,5—86 (ab 79,5° starkes Sintern)

⁴⁶⁾ a. a. O.

⁴⁷⁾ Vergl. S. 350 der vorliegenden Arbeit.

sehr störenden Thatsache durch Prüfung von Gemischen, die durch Zusammenreiben ein Mal von überwiegend Chlorid mit wenig Bromid (I), dann von ungefähr gleichen Theilen der Componenten (II) hergestellt waren.

Die gleiche Erscheinung stellten wir übrigens auch für Triphenylchlor- und -brommethan fest.

Verhalten bei der Complexbildung.

Wird *Schwefeldioxyd* auf dem Bromid condensirt, so lösen sich die Krystalle zunächst mit schwach gelblicher Farbe. Beim weiteren Verdünnen färbt sich die Lösung schön violettrosa; Concentriren bringt die Farbe wieder zum Verschwinden. Das Spiel kann beliebig oft wiederholt werden. Beim völligen Abdunsten des Schwefeldioxyds bleibt das Bromid in hellgelben Krystallen zurück.

Conc. Schwefelsäure löst das Bromid unter Halogenwasserstoffentwicklung; die Lösung des Sulfats ist blau-roth, zeigt gelbrothen Dichroismus und ist für das Auge identisch mit der Schwefelsäurelösung des Ketochlorids; das Absorptionsspectrum, das auf die früher beschriebene⁴⁸⁾ Weise untersucht wurde, zeigt jedoch eine kleine Verschiebung des Absorptionsstreifens gegen das rothe Ende des Spectrums.

Ketochlorid . . .	564—539 $\mu\mu$
Chlorobromid . . .	565—540 $\mu\mu$

Wieweit dieser Differenz mit Rücksicht auf die Fehlerquellen der Methode eine reale Bedeutung zukommt, ist im theoretischen Theil discutirt worden.

Von Metallchloriden bildet *Zinn-tetrabromid* eine gefärbte Complexverbindung. Wird eine ziemlich conc. Lösung des Zinnsalzes in Nitrobenzol mit Chlorobromid versetzt, so entsteht eine blaurothe Flüssigkeit, die in ihrer Nuance mit der Lösung des Sulfats übereinstimmt.

Quecksilberbromid tritt dagegen nicht in Reaction. Kocht man eine Benzol- oder Petrolätherlösung des

⁴⁸⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1810 (1909).

Bromids mit überschüssigem Quecksilbersalz, so bleibt dieses auch beim Abkühlen vollkommen farblos. Ebenso lieferte eine ätherische Lösung, die 2 g = 4 Mol. Quecksilberbromid und 0,5 g Chlorbromid enthielt, beim Verdunsten an der Luft, wie beim Abdestilliren im Vacuum nur einen ungefärbten Rückstand.

Ueberführung in das Ketochlorid.⁴⁹⁾

2 g Bromid wurden in 70 ccm scharf getrocknetem Benzol gelöst und mit 4,9 g Chlorsilber (ber. für 1 Mol. gleich 0,76 g) 75 Stunden unter Lichtabschluss auf der rotirenden Schüttelmaschine geschüttelt. Das Chlorsilber war 5 Stunden auf 200° erhitzt, dann gepulvert und nochmals einige Zeit bei dieser Temperatur getrocknet worden. Die Benzollösung wurde unter Feuchtigkeitsausschluss filtrirt und im Vacuum abdestillirt. Der ölige Rückstand krystallisirte aus Petroläther (Siedep. 25 bis 40°) in farblosen Prismen. Schmelzp. 56—57°. Mischprobe mit Ketochlorid 54—55,5°. Ausbeute 1,05 g.

Da der etwas zu hohe Schmelzpunkt eine geringe Beimengung von Chlorbromid vermuthen liess, prüften wir qualitativ auf Brom:

0,9 g wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 10 Tropfen conc. Schwefelsäure durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Keton verseift, das beim Erkalten grösstentheils auskrystallisirte. (Schmelzp. 153—154°. Mischprobe.) Die Eisessigmutterlauge wurde mit Wasser gefällt, mit Aether von organischer Substanz befreit und nach dem Verjagen des gelösten Aethers mit Chlorwasser und Chloroform geprüft. Sie gab deutliche Bromreaction; die Intensität der Färbung deutete schätzungsweise auf einen Bromgehalt, der 0,005—0,0125 Bromkalium entspricht. Die Bromkalium-

⁴⁹⁾ Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1836 (1902).

lösungen wurden unter genau gleichen Bedingungen geprüft.

In der Petroläthermutterlauge des Chlorids konnte Brom auf die eben beschriebene Weise nicht nachgewiesen werden. Die gesammte bromhaltige Substanz ist also in den isolirten 1,05 g enthalten. Die Umrechnung ergibt darnach eine Beimengung an unverändertem Chlorobromid von etwa 2 pC. (zwischen 1,1 und 2,7 pC.). Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Reaction überhaupt nicht zu Ende geht, sondern zu einem Gleichgewicht führt; es scheint wenigstens auch das Ketochlorid von Bromsilber, allerdings nur sehr langsam, angegriffen zu werden:

3 g Chlorid wurden genau in der oben beschriebenen Weise 96 Stunden mit 6,3 g Bromsilber (= etwa 4 Mol.) geschüttelt. Das wieder isolirte Chlorid schmolz bei 54,5—55,5°. 1,2 g wurden verseift und auf Brom geprüft. Chlorwasser bewirkte nur eine minimale gelbliche Färbung.

Umsetzung mit Wasser und Methylalkohol.

Da unter den gewählten Bedingungen nur *eines* der beiden Halogenatome in Reaction treten kann, giebt die Bestimmung des ausgetretenen Halogenwasserstoffs Aufschluss, in welchem Verhältniss sich die beiden Halogene an der Reaction theilgenommen haben. Die Analysenwerthe sind daher nicht nur in der üblichen Weise auf die angewandte Substanz bezogen, sondern auch direct auf *ein Atom labiles Chlor bzw. Brom* umgerechnet und geben in Procenten den davon in Reaction getretenen Antheil.

Einwirkung von Methylalkohol. Die genau abgewogene Menge Chlorobromid wurde in 10 ccm Benzol gelöst und

mit 75 ccm Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur versetzt (Versuch I); bei Versuch II unterblieb das vorherige Lösen in Benzol. Nach 10 Minuten wurde mit Wasser gefällt, die organische Substanz in Aether aufgenommen und in der wässrigen Schicht nach dem Verjagen des gelösten Aethers das Halogen mit Silbernitrat gefällt.

	Substanz g	Gefunden		bezogen auf				als Br berechnet bezogen auf	
		AgBr + AgCl g	AgCl ⁵⁰⁾ g	Substanz Cl pC.	Br pC.	Theorie Cl pC.	Br pC.	Substanz pC.	Theorie pC.
I	0,5815	0,2848	0,2183	0,17	20,56	1,76	96,75	20,96	98,68
II	0,6580	0,3225	0,2474	0,20	20,52	2,07	96,56	20,95	98,63

Ber. für $C_{15}H_{10}Cl_3Br$
Cl (labil) 9,43 Br 21,24

Die gefundenen Werthe stimmen innerhalb der üblichen Fehlergrenzen für den Austritt von 1 Mol. Halogenwasserstoff. Es erhellt dies am deutlichsten, wenn man für die ausgetretene Menge Chlor die äquivalente Menge Brom in Rechnung setzt (letzte Columne der Tabelle).

Das Reactionsproduct selbst stimmt in Eigenschaften und Reactionen vollkommen mit dem Körper überein, der bei der gleichen Umsetzung aus dem Ketochlorid erhalten und als Methyläther angesprochen wurde.⁵¹⁾ Wird die Verseifung zu Keton (Schmelzp. 154—155°. Mischprobe) in einem Kölbchen mit Steigrohr und Wasserspernung vorgenommen, so dass der gebildete Halogenwasserstoff nicht entweichen kann, und dann wie üblich weiter aufgearbeitet, so ist in der wässrigen Flüssigkeit Brom mit Chlorwasser nachweisbar, ein Beweis, dass dem gebildeten Chlormethyläther als Hauptproduct der

⁵⁰⁾ Im Chlorstrom geglüht.

⁵¹⁾ Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1815 (1909).

Reaction etwas Brommethyläther beigemischt ist, wie es die oben angeführten analytischen Resultate verlangen.

Einwirkung von Wasser. Das Bromid wurde mit 110 ccm Aether und 200 ccm Wasser 191 Stunden auf der Maschine geschüttelt; die gewählte Concentration entspricht ungefähr der zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit früher gewählten.⁵²⁾ Trotz der langen Versuchsdauer war die Umsetzung noch nicht vollständig. Die beiden Schichten wurden nach beendetem Versuch quantitativ getrennt und das abgespaltene Halogen mit Silbernitrat gefällt.

0,8590 g gaben 0,3943 AgBr + AgCl; 0,3025 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{10}Cl_3Br$	Gef. (in pC. der Theorie)
Cl (labil)	9,43	1,99
Br	21,24	90,42

Der Aether hinterliess ein Oel, das beim Anreiben mit Petroläther zu den charakteristischen, schneeweissen, verfilzten Nadeln des Chlorcarbinols erstarrte. Schmelzpunkt (des Rohproducts) 63—64°. Jedenfalls war etwas des entsprechenden Bromcarbinols beigemischt.

Carbinol aus Chlorobromid.

5 g Chlorobromid wurden nach der für die Darstellung des Chlorcarbinols aus dem Ketochlorid gegebenen Vorschrift⁵³⁾ mit Silberoxyd umgesetzt; das Reactionsproduct glich in Aussehen und Verhalten vollkommen dem Chlorcarbinol. Das Rohproduct wurde ohne weitere Reinigung analysirt. Schmelzp. 65—66° (Substanz I); 62—64° (Substanz II und III).

- I. 0,1745 g gaben 0,3648 CO_2 und 0,0570 H_2O .
 II. 0,2928 g „ 0,4005 AgBr + AgCl = 0,3999 AgCl.
 III. 0,2560 g „ 0,3557 AgBr + AgCl = 0,3551 AgCl.

⁵²⁾ Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2169 und die vorliegende Abhandlung.

⁵³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1818 (1909).

	Ber. für $C_{15}H_{11}OCl_3$	I	Gef.	
			II	III
C	57,41	57,01	—	—
H	3,51	3,61	—	—
Cl	33,97	—	33,63	34,13
Br	—	—	0,37	0,42

Aus den Analysen II und III berechnet sich eine Beimengung von 1,65 bzw. 1,88 pC. an Bromcarbinol in der zur Analyse verwendeten Substanz.

Eine grössere Menge des zur Analyse I verwendeten Präparats wurde mit Eisessig-Schwefelsäure in genau der gleichen Weise zersetzt und auf Bromgehalt geprüft, wie oben für das Product der Einwirkung von Chlorsilber auf das Chlorobromid angegeben ist. Der colorimetrische Vergleich ergab für 1 g angewandte Substanz Uebereinstimmung mit einer Lösung von 0,008 g Bromkalium gleicher Concentration; daraus berechnet sich eine Beimengung von etwa 2,4 pC. Bromcarbinol, was in der Grössenordnung mit den analytischen Befunden befriedigend übereinstimmt. Damit ist die Berechtigung der Schlüsse erwiesen, die aus dem colorimetrischen Vergleich früher gezogen wurden und dort nicht durch Gewichtsanalyse controlirt worden sind.

II. Chlorobromid des Dibenzalacetons.

Reines *umkrystallisiertes* Chlorcarbinol⁵⁴⁾ wird in etwa seinem zwanzigfachen Volumen Benzol gelöst. Man giebt reichlich geschmolzenes Bromcalcium zu und lässt, unter Eiskühlung und ständigem Schütteln, aus einem Tropftrichter solange eine Lösung von Bromwasserstoff in Benzol in *kleinen* Portionen zufließen, bis die Flüssigkeit beim Oeffnen des Gefässes eben *schwach* raucht. Man wartet mit jeder weiteren Zugabe, bis die zunächst auftretende Trübung durch gebildetes Wasser vom Trocken-

⁵⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2699 (1907).

mittel aufgenommen ist. Jeder einfallende Tropfen bewirkt eine beim Schütteln sofort verschwindende Gelbfärbung. Die Farbe der Lösung ist nach beendeter Reaction rein gelb. Man lässt noch etwa 3 Stunden stehen, saugt den gelösten Bromwasserstoff an der Pumpe ab, filtrirt unter Feuchtigkeitsausschluss und dampft im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne. Der Rückstand krystallisirt meist spontan, wenn man ihn mit etwas Petroläther überschichtet, sonst impft man mit einer Spur Ketochlorid; er wird mit Petroläther angerieben, der eine braungelbe Verunreinigung löst, und bildet ein schwach gelbes, feines Krystallpulver, das meist bei 87—88° schmilzt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Grosse, feine, radial angeordnete glänzende Blätter aus Petroläther (Siedep. 60—75°), die in ihrem Habitus dem Ketochlorid gleichen, aber ausgesprochen, auch gepulvert, gelblich gefärbt sind. Schmelzp. 91—92°. Die Schmelze krystallisirt beim Erkalten wieder. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und stark gekühltem Aether, aus dem das Bromid ebenfalls umkrystallisirt werden kann. Die zu den folgenden Analysen verwendeten Präparate stammen aus verschiedenen Darstellungen, um ein Zufallsergebniss bei der unten zu besprechenden wechselseitigen Austauschbarkeit der Halogene auszuschliessen.

- I. 0,2088 g gaben 0,4673 CO₂ und 0,0799 H₂O.
 II. 0,2997 g „ 0,2975 AgCl + AgBr = 0,2570 AgCl.
 III. 0,3142 g „ 0,3110 AgCl + AgBr = 0,2693 AgCl.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ ClBr	Gef.		
		I	II	III
C	61,17	61,04	—	—
H	4,20	4,28	—	—
Cl	10,64	—	10,43	10,61
Br	23,99	—	24,29	23,86

Die Abänderungen gegenüber dem Verfahren bei der Darstellung des p,p-Dichlorbenzalacetophenonchlorobromids bezwecken, einen Ueberschuss an Bromwasser-

stoff möglichst zu vermeiden und die Einwirkung überschüssigen Bromwasserstoffs auf fertig gebildetes Bromid thunlichst zu verhindern. Lässt man diese Vorsichtsmassregeln ausser Acht, so erhält man Präparate, die mehr Brom enthalten, als dem molekularen Verhältniss der beiden Halogene, wie es die Formel des Chlorobromids verlangt, entspricht. Der Grund liegt nicht in einer Additionsreaction der Aethylenbindung, sondern, wie zahlreiche, daraufhin angestellte Versuche, die im Folgenden mitgetheilt werden, ergaben, in einem Ersatz des Chlors durch Brom, es liegen Gemische von Chlorobromiden mit Ketodibromiden vor. Solche Präparate gehen mit dem Schmelzpunkt nur sehr langsam in die Höhe, unterscheiden sich schliesslich aber kaum von der reinen Substanz, häufig sintern sie nur einige Grade früher; sie geben stimmende Werthe für die Summe der Halogene, wenn das zu erwartende molekulare Verhältniss der Berechnung zu Grunde gelegt wird. Ein Beispiel sei hier angeführt; der Schmelzpunkt lag bei 91 bis 92° (schwaches Sintern ab 87°).

0,2953 g gaben 0,2945 AgBr + AgCl; 0,2535 AgCl.⁵⁵⁾

	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ ClBr	Gef.
[Cl + Br]	34,63	34,75
Cl	10,64	10,16
Br	23,99	24,96

Da die Elementaranalyse noch weniger empfindlich ist, so liegt in der getrennten Bestimmung der Halogene das einzige sichere Kriterium für die Reinheit des Chlorobromids; dadurch wurde die Untersuchung sehr erschwert.

Man kann zur Darstellung des Chlorobromids die verlustreiche Isolirung des krystallisirten Carbinols vermeiden und direct das ölige Rohproduct verwenden. Die Ausbeute beträgt dann im Durchschnitt 80 pC. vom Gewicht des angewandten Ketochlorids; die Verwendung reinen Carbinols scheint jedoch leichter ein reines Product zu liefern.

⁵⁵⁾ Die Analyse wurde mit dem gleichen Resultat wiederholt.

Auch mit Acetylbromid gelingt der Ersatz des Hydroxyls durch Brom leicht, wenn man die Lösung des Carbinols in Benzol mit 2 Mol. des Säurebromids versetzt. Da hierbei ein starker Ueberschuss von Bromwasserstoff unvermeidlich ist (ein Molekül entsteht durch die nothwendige Ueberführung der gebildeten Essigsäure in ihr Anhydrid), so enthalten derart hergestellte Präparate erheblich zu viel Brom (in einem Fall gef. 32,16 pC. Br und 6,25 pC. Cl statt 23,99 bezw. 10,64 pC., entsprechend einem Gehalt des Präparats von 41,2 pC. an Ketobromid).

Chlorobromid und Dichlorid bilden auch hier offenbar isomorphe Mischungsreihen, da Gemische der beiden Körper zwischen den Schmelzpunkten der Componenten schmelzen. Die betreffenden Daten sind bereits früher in einer Tabelle zusammengestellt worden.⁵⁸⁾

Dibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C(ClBr) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$.
1 g Chlorobromid wurde gelöst in Chloroform mit der für ein Molekül berechneten Menge Brom allmählich versetzt. Die Bromfarbe verschwand momentan, und bald begann die Abscheidung weisser, zu Warzen vereinigter Krystallnadelchen. Weiteres Brom wurde auch bei längerem Stehen in directer Junisonne nicht verbraucht. Der nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vacuum bleibende feste Rückstand wurde mit wenig Aether gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so das Dibromid in radial angeordneten, farblosen Prismen. Es zersetzt sich bei 165—166° unter Gasentwicklung; conc. Schwefelsäure giebt damit keine Färbung.

0,2341 g gaben 0,3361 AgBr + AgCl; 0,2727 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{14}ClBr_3$	Gef.
Cl	7,20	7,22
Br	48,63	48,69

Complexverbindungen des Chlorobromids.

Conc. Schwefelsäure löst unter Halogenwasserstoffentwicklung mit violetter Farbe; die Lösung gleicht

⁵⁸⁾ S. 341 der vorliegenden Abhandlung.

vollkommen der des Ketchlorids, doch ist der Absorptionsstreifen, dessen Lage nach der früher mitgetheilten Methode bestimmt wurde⁵⁷⁾, um ein geringes nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben.

Chlorobromid	596—571 $\mu\mu$.
Ketchlorid	595,5—570 $\mu\mu$.

Flüssiges Schwefeldioxyd: Das Bromid löst sich leicht, die violette Lösung gleicht im Farbton der des Chlorids, ist aber wesentlich *intensiver* gefärbt; beim Concentriren nimmt die Farbe zu. Das Bromid scheint erheblich stärker dissociirt zu sein.

Quecksilberbromid: $C_{17}H_{14}ClBr + 4HgBr_2$. 4 g Quecksilberbromid (ber. für 4 Mol. = 2,2 g) wurden in 150 ccm absolutem Aether gelöst, filtrirt und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 0,5 g Chlorobromid in wenig Aether versetzt. Die Complexverbindung fällt sofort als fein krystallinischer Niederschlag von grüner Oberflächenfarbe, der unter Feuchtigkeitsausschluss filtrirt werden muss. Wenn einmal trocken, ist der Körper recht haltbar. Zur Analyse wurde mit Alkohol befeuchtet und mit Kochsalzlösung zersetzt.

0,2804 g gaben 0,1455 HgS.

	Ber. für $C_{17}H_{14}ClBr + 4HgBr_2$	Gef.
Hg	45,11	44,74

Die ätherische Mutterlauge, die überschüssiges Quecksilberbromid enthielt, war farblos und gab einen farblosen Verdunstungsrückstand. Reiner Aether löst die Verbindung etwas unter Dissociation in die Componenten; beim Abdunsten bleibt die gefärbte Complexverbindung zurück; die Löslichkeit, d. h. die Dissociation scheint geringer wie bei dem analog zusammengesetzten Complex Ketchlorid-Quecksilberchlorid.⁵⁸⁾

⁵⁷⁾ a. a. O.

⁵⁸⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2993 (1906).

Zinntetrabromid zeigt schwächere Neigung zur Complexbildung wie das Tetrachlorid, was mit Beobachtungen von Walden⁵⁹⁾ übereinstimmt. Auch seine geringe Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln erschwert die Complexbildung.

Wird eine kalt gesättigte Lösung von Zinntetrabromid in trockenem Chloroform mit Chlorobromid versetzt, so färbt sie sich hellblau mit hellrothem Dichroismus. Zugabe von mehr Chloroform bringt die Farbe schliesslich zum Verschwinden. Die Componenten sind jedoch reichlich in Lösung; beim völligen Verdunsten bleibt ein intensiv violett gefärbter Rückstand, mit metallischem Oberflächenglanz. Die Verbindung ist demnach weitgehend dissociirt. (Vergl. dazu das Verhalten des Ketochlorids gegen Zinntetrachlorid: Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2993 und 2999 [1906]). Intensiver gefärbte Lösungen erhält man mit Nitrobenzol, in dem das Metallbromid reichlicher löslich ist, also in starkem Ueberschuss verwendet werden kann.

Ueberführung in das Ketochlorid.

Die Umwandlung erfolgt beim Schütteln der Benzollösung des Chlorobromids mit trockenem Chlorsilber. Für die Einzelheiten der Versuchsanordnung kann auf die ausführlichen Angaben verwiesen werden, die für die Durchführung der analogen Reaction bei dem Bromid des p,p-Dichlorbenzalacetophenons gegeben sind.⁶⁰⁾ Die Einwirkung des Chlorsilbers dauerte 120 Stunden, es wurde jedoch nur über Tag geschüttelt. Das Reactionsproduct war nach dem Anreiben mit wenig Petroläther rein weiss und schmolz bei 77—78°; die Prüfung auf etwaigen Bromgehalt ist unterblieben. Eine Einwirkung

⁵⁹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2028 (1902).

⁶⁰⁾ Vergl. S. 342.

von Bromsilber auf das Ketochlorid unter den gleichen Bedingungen konnte in diesem Fall *nicht* beobachtet werden:

2 g Ketochlorid in 100 ccm Benzol wurden mit 3 g Bromsilber (ber. für 1 Mol. = 1,35 g) 84 Stunden auf der Maschine geschüttelt. 0,8 g des wieder isolirten Chlorids wurden durch Erwärmen mit Eisessig unter Zusatz von Phosphorsäure⁶¹⁾ verseift. Die die Halogenwasserstoffsäuren enthaltende wässrige Lösung, wie sie durch Füllen mit Wasser und Aufnehmen der organischen Substanz in Aether erhalten wird, gab, mit Chloroform und Chlorwasser geprüft, *keine* Gelbfärbung; das isolirte Chlorid war also *bromfrei*.

Umsetzung mit Wasser und Methylalkohol.

Auch hier kann, was die Ausführung der Versuche betrifft, auf an früherer Stelle⁶²⁾ Mitgetheiltes verwiesen werden. Ebenso gilt, was dort über die gewählte Berechnung der Analysen gesagt ist. Verwendet wurden nur Präparate, deren Reinheit durch vollständige Analyse des Halogengehalts controlirt war.

Einwirkung von Methylalkohol: In Anbetracht der grösseren Empfindlichkeit des Methyläthers betrug die Dauer der Einwirkung nur 5 Minuten. Bei Versuch II wurde die Substanz zunächst in 10 ccm Benzol gelöst.

⁶¹⁾ Phosphorsäure ist zur Verseifung von Bromiden der sonst verwendeten Schwefelsäure vorzuziehen. Quantitativ durchgeführte Spaltungen gaben mit Schwefelsäure stets ein minus an Brom, nicht aber mit Phosphorsäure. Vermuthlich wird in der Eisessiglösung Bromwasserstoff durch conc. Schwefelsäure in geringem Maasse oxydirt. Die Verseifung mit Eisessig und Mineralsäure ist ganz allgemein bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln zur quantitativen Bestimmung des am centralen Kohlenstoff gebundenen Halogens verwendbar und giebt befriedigende Resultate.

⁶²⁾ Vergl. S. 344.

	Sub- stanz g	Gefunden		bezogen auf				als Br berechnet bezogen auf	
		AgBr + AgCl g	AgCl ⁶³⁾ g	Substanz		Theorie		Sub- stanz pC.	Theorie pC.
				Cl pC.	Br pC.	Cl pC.	Br pC.		
I	0,7325	0,4075	0,3186	0,37	23,05	3,43	96,06	23,86	99,46
II	0,5219	0,2905	0,2248	0,61	22,63	5,74	94,33	24,00	100

Ber. für $C_{17}H_{14}ClBr$
Cl 10,64 Br 23,99

Es wird demnach ein Halogenatom durch Methoxyl ersetzt.

Das Reactionsproduct erstarrt beim Einkühlen mit etwas Methylalkohol zu farblosen Krystallen, die in Aussehen und Verhalten vollkommen dem Methyläther des Dicinnamerylchlorcarbinols ⁶⁴⁾ gleichen. Schmelzpunkt des Rohproducts 49—50°. Bei der Verseifung mit Eisessig-Phosphorsäure in der üblichen Weise entsteht Dibenzalaceton (Schmelzp. 111—112°, Mischprobe); die wässrige Lösung der abgespaltenen Halogenwasserstoffsäure giebt mit Chlorwasser deutliche Bromreaction. Es ist also Brommethyläther beigemischt gewesen.

Bleibt die Lösung des Chlorobromids in Methylalkohol länger (ca. 48 Stunden) stehen, so ist unter der Wirkung der abgespaltenen Mineralsäure ebenfalls Verseifung zu Dibenzalaceton eingetreten, genau wie dies früher bei dem Ketchlorid beobachtet worden ist. ⁶⁵⁾ Das in üblicher Weise isolirte Keton schmolz bei 110,5 bis 111,5°.

⁶³⁾ Im Chlorstrom geglüht.

⁶⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2703 (1907).

⁶⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2994 (1906).

Einwirkung von Wasser.

	Ver- suchs- dauer Std.	Sub- stanz g	Gefunden		bezogen auf				als Br berechnet bezogen auf	
			AgBr + AgCl g	AgCl ⁶⁶⁾ g	Substanz		Theorie		Sub- stanz pC.	Theorie pC.
					Cl pC.	Br pC.	Cl pC.	Br pC.		
I	23	0,7528	0,4175	0,3212	0,35	23,00	3,27	95,86	23,78	99,12
II	6	1,1253	0,6091	0,4712	0,58	22,03	5,47	91,83	23,35	97,35
II	40	1,0347	0,5765	0,4432	0,32	23,16	3,00	96,54	23,87	99,51

Ber. für $C_{17}H_{14}ClBr$
Cl 10,64 Br 23,99

Auf eine Isolirung der gebildeten Carbinole wurde bei den Eigenschaften des Körpers verzichtet, dagegen durch Verseifung des rohen öligen Reactionsproducts mit Eisessig-Phosphorsäure und qualitative Prüfung der dabei abgespaltenen Halogenwasserstoffsäure festgestellt, dass Bromcarbinol beigemengt war.

Carbinol aus Chlorobromid.

Die quantitative Untersuchung des bei der Einwirkung von Silberoxyd entstehenden Carbinolgemenges hat im vorliegenden Fall für das Problem der Betheiligung der beiden Halogene an der Reaction geringeren Werth, da das Carbinol nur in schlechter Ausbeute zu isoliren ist,⁶⁷⁾ seine Analyse also keinen Aufschluss über die Zusammensetzung des ursprünglichen Gemenges giebt. Die folgenden Versuche haben also nur qualitative Bedeutung in der Richtung, dass auch mit Silberoxyd Carbinol und zwar ein Gemenge von Chlor- mit wenig Bromcarbinol entsteht.

4 g Bromid wurden mit Silberoxyd in Carbinol verwandelt, das in allen Eigenschaften dem Dicinnamencylchlorcarbinol vollkommen glich. Der Schmelzpunkt lag jedoch nach zweimaligem Umkrystallisiren etwas höher

⁶⁶⁾ Im Cl-Strom geglüht.

⁶⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2698 (1907).

(56,5—57°). Wie die Prüfung des bei der Verseifung abgespaltenen Halogenwasserstoffs ergab, war das Präparat ziemlich stark bromhaltig; dies findet darin seine Erklärung, dass der krystallisirte Antheil die gesammte bromhaltige Substanz enthielt, da die in der Mutterlauge gebliebene Hauptmenge bei der Verseifung und Prüfung sich bromfrei erwies.

III. Doppelter Austausch der Halogenatome.

(In Gemeinschaft mit G. Lutz.)

Triphenylchlor- und -brommethan.

1. Umsetzung mit freien Halogenwasserstoffsäuren.

Die Substanz wurde direct in der vorher bereiteten Lösung des Halogenwasserstoffs in Benzol gelöst, die im geschlossenen Apparat aus einem Messcylinder in den die Substanz enthaltenden Kolben übergedrückt wurde; es kam stets ein Ueberschuss von ca. 10 pC. über die molekularen Mengen in Anwendung. Die Gehaltsbestimmung der Benzollösung geschah durch Ausschütteln eines abgemessenen Volumens mit Wasser und Titration mit Natronlauge. Die verwendeten Lösungen waren 0,2583 normal für Bromwasserstoff und 0,229 normal für Chlorwasserstoff. Die Versuche blieben bei ca. 20—22° (Zimmertemperatur) stehen. Zur Aufarbeitung wurde, wo nichts Besonderes bemerkt ist, im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne gedampft und der krystallisirte Rückstand mit Petroläther (Siedep. 25° bis 40°) angerieben, dekantirt und im Versuchsgefäß an der Pumpe getrocknet. Darauf beziehen sich die Ausbeutebestimmungen.

Zur Analyse wurden die Substanzen sorgfältig gepulvert und im Benzolbad 4 Stunden getrocknet. Die Bestimmung des Halogens geschah durch $\frac{1}{4}$ stündiges

Kochen der zunächst in wenig Benzol gelösten Substanz mit überschüssigem ca. 1 procentigem Natriummethylat, Entfernung der organischen Substanz durch Ausäthern der mit Wasser gefällten Lösung, Verjagen des gelösten Aethers und Fällern mit Silbernitrat.

Triphenylchlormethan (Schmelzp. 110—112°.)

Verwendet: 1,5 g und 23 ccm mit Bromwasserstoff gesättigtes Benzol (ber. für 1 Mol. = 20,85 ccm). Die Lösung färbte sich hellorangelb. Versuchsdauer: 20 Stunden. Isolirt: 1,4 g *hellgelbe* Krystalle. Schmelzpunkt 145—147° (ab 122° beginnendes, ab 140° stärkeres Sintern.)

0,4948 g gaben 0,2788 AgBr + AgCl = 0,2205 AgCl.

Gef.: Cl 1,63 Br 21,18
entsprechend 85,6 pC. Bromid.

Die Schnelligkeit der Umsetzung folgt aus nachstehendem Versuch. Dabei blieb die Lösung nur 5 Minuten stehen, dann wurde, im Verlauf weiterer 5 Minuten, die Hauptmenge des gelösten Halogenwasserstoffs an der Pumpe entfernt und der Rest durch Schütteln mit überschüssigem Kalk gebunden. Die unter Feuchtigkeitsausschluss filtrirte Lösung wurde dann in der beschriebenen Weise weiter aufgearbeitet.

Verwendet: 1,5 g und 23 ccm mit Bromwasserstoff gesättigtes Benzol. Isolirt: 1,3 g *hellgelbe* Krystalle. Schmelzp. 148—150° (ab 125° beginnendes, ab 140° stärkeres Sintern).

0,5069 g gaben 0,2819 AgBr + AgCl = 0,2202 AgCl.

Gef.: Cl 1,03 Br 21,88
entsprechend 88,38 pC. Bromid.

Triphenylbrommethan (Schmelzp. 150—151°).

Verwendet: 2 g und 30 ccm einer Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol (ber. für 1 Mol. = 27,1 ccm). Die Lösung färbte sich hellgelb. Versuchsdauer: 20 Stunden.

Isolirt: 1,8 g. Schmelzp. 145—147° (ca. 122° beginnendes, ca. 140° stärkeres Sintern).

I. 0,4908 g gaben 0,2762 AgBr + AgCl = 0,2220 AgCl.

II. 0,5088 g „ 0,2852 AgBr + AgCl = 0,2287 AgCl.

Gef.: I Br 19,86 Cl 2,38 entsprechend 18,66 pC. Chlorid.
II Br 19,96 Cl 2,26 „ 17,73 pC. „

2. Umsetzung mit Chlor- und Bromcalcium.

Die Halogenide blieben in Benzollösung über den in reichlichem Ueberschuss angewandten, wasserfreien Calciumsalzen bei Zimmertemperatur 20 Stunden stehen. Die verwendeten Calciumsalze reagierten neutral. Nach beendetem Versuch wurde unter Feuchtigkeitsausschluss filtrirt und das Reactionsproduct in der beschriebenen Weise isolirt und zur Analyse gebracht.

Triphenylchlormethan: Verwendet: 1,5 g in 80 ccm Benzol. Das Bromcalcium färbte sich bald deutlich gelb. Nach 5—6 Stunden war die vorher vollständig farblose Lösung gelb geworden. Isolirt: 1,35 g gelbe Krystalle. Schmelzp. 144—146° (ab 120° beginnendes Sintern).

0,5109 g gaben 0,2778 AgBr + AgCl = 0,2188 AgCl.

Gef.: Cl 1,38 Br 20,76
entsprechend 83,85 pC. Bromid.

Triphenylbrommethan: Verwendet: 2 g in 50 ccm Benzol. Das Chlorcalcium färbte sich gelb. Isolirt: 1,7 g. Schmelzp. 149—150° (ab 128° beginnendes, ab 146° stärkeres Sintern).

0,5141 g gaben 0,2902 AgBr + AgCl = 0,2261 AgCl.

Gef.: Br 22,42 Cl 0,93
entsprechend 7,32 pC. Chlorid.

Dibenzalacetonchlorid und -chlorobromid.

1. Ketochlorid und Bromcalcium.

12 g Chlorid (Schmelzp. 75,5—76,5°) wurden in 150 ccm Benzol gelöst und mit 20 g geschmolzenem,

neutral reagirendem Bromcalcium (ber. für 2 Mol. = 16,6 g) unter Lichtabschluss 23 Stunden auf der rotirenden Schüttelmaschine geschüttelt. Das Calciumsalz war stark zerfallen; eine Färbung war nicht zu beobachten. Beim Abdestilliren der unter Feuchtigkeitsausschluss filtrirten Lösung im Vacuum blieb ein krystallinischer Rückstand, der mit Petroläther (Siedep. 25—40°) angerieben, filtrirt und nach dem Trocknen direct analysirt wurde. Schmelzpunkt 88—89°. Er sei mit A bezeichnet; es wird von ihm späterhin noch die Rede sein.

0,3372 g gaben 0,3384 AgBr + AgCl = 0,2918 AgCl.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ ClBr	Gef.
Br	23,99	24,84
Cl	10,64	10,38

Bei einem zweiten Versuch blieben 2 g Chlorid in Benzollösung ohne Schütteln über Bromcalcium 40 Stunden stehen. Das wie oben isolirte Rohproduct schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther (Siedepunkt 60—75°) bei 89°.

0,3035 g gaben 0,3022 AgBr + AgCl = 0,2637 AgCl.

Gef.	Br	22,86	Cl	11,38
------	----	-------	----	-------

Weiteren Aufschluss über die Zusammensetzung der Präparate giebt ihre Umsetzung mit Methylalkohol und die Analyse der dabei austretenden Halogenwasserstoffsäuren; die Ausführung des Versuchs entsprach der früher gegebenen Beschreibung.⁶⁸⁾

0,5337 g gaben 0,2764 AgBr + AgCl = 0,2168 AgCl.

Gef.	Br	20,08	Cl	1,14
------	----	-------	----	------

Es liegen also in den Producten der Einwirkung von Bromcalcium in der *Hauptsache* Chlorobromide, nicht Gemische von etwa gleichen Theilen Dibromid und Dichlorid, vor; ein Vergleich mit den Gesamtanalysen der Präparate und den früher mitgetheilten Werthen für die Umsetzung des reinen Chlorobromids lässt aber er-

⁶⁸⁾ Vergl. S. 344 dieser Abhandlung.

kennen, dass in geringer Menge sowohl Dichlorid, als auch bereits Dibromid beigemischt sein müssen. Das Chlorobromid wird allmählich, jedenfalls *sehr viel langsamer*, weiter in Dibromid übergeführt.

Eine entsprechend dem Präparat A mit Bromcalcium geschüttelte Probe von 20 g Chlorid wurde filtrirt und direct mit 20 g frischem Bromcalcium weitere 72 Stunden geschüttelt. Schmelzp. 84—85° (ab 76° schwaches Sintern).

0,3035 g gaben 0,3020 AgBr + AgCl; 0,2512 AgCl.

Gef.	Br	30,09	Cl	7,12
entsprechend 66,96 pC. Chlorobromid.				

2. Einwirkung freier Halogenwasserstoffsäuren.

Ueber die Einzelheiten der Ausführung vergl. die entsprechenden Versuche mit dem Triphenylchlormethan. Auch die Isolirung der Reactionsproducte entspricht den dort gemachten Angaben. Wo nichts anderes bemerkt ist, wurden die Rohproducte direct analysirt.⁶⁹⁾ Irgendwelche sichtbare Veränderung der Lösungen (Färbung) wurde nie beobachtet. Die im Folgenden stets vorgenommene Umrechnung des gefundenen Chlorgehaltes auf Chlorobromid giebt nur Annäherungswerthe, da sie das im Gleichgewicht vorhandene Dichlorid nicht berücksichtigt; bei den bromreichen, wesentlich aus Dibromid bestehenden Präparaten dürfte seine Menge wohl zu vernachlässigen sein.

Dibenzalacetonechlorid: Verwendet: 2 g und 58 ccm einer Lösung von Bromwasserstoff in Benzol (ber. f. 2 Mol. = 53,6 ccm). Versuchsdauer: 20 Stunden. Das Reactionsproduct krystallisirte langsam; ein geringer Theil blieb ölig. Isolirt: 1 g.⁷⁰⁾ Schmelzp. 82—83°.

⁶⁹⁾ Die Halogenbestimmung erfolgte in diesem Falle natürlich durch Glühen der Substanz mit Kalk.

⁷⁰⁾ Zu der Ausbeute vergl. spätere Ausführungen über das Verhalten des Chlorobromids gegen Bromwasserstoff.

0,3353 g gaben 0,3355 AgBr + AgCl; 0,2734 AgCl.

Gef.: Br 33,30 Cl 5,39
entsprechend 50,69 pC. Chlorobromid.

Der folgende Versuch hat nur qualitative Bedeutung, da die Menge des zugesetzten Bromwasserstoffs nicht bestimmt wurde. Das erhaltene Product schmolz, aus Petroläther umkrystallisirt, bei 88—89° und hatte fast die Zusammensetzung des Chlorobromids. Isolirt: 1,55 g umkrystallisirtes Product.

0,3024 g gaben 0,3004 AgBr + AgCl; 0,2587 AgCl.

Gef.: Br 24,79 Cl 10,16
entsprechend 95,49 pC. Chlorobromid.

Bei der Umsetzung mit Methylalkohol tritt im Wesentlichen Bromwasserstoff aus:

0,5202 g gaben 0,2807 AgBr + AgCl; 0,2188 AgCl.

Gef.: Br 21,39 Cl 0,91

Es gelten die gleichen Schlussfolgerungen, die oben für das mit Bromcalcium dargestellte Präparat aus der gleichen Bestimmung gezogen worden sind.

Dibenzalacetonchlorobromid: Zu den Versuchen wurden die Präparate von annähernd der Zusammensetzung des Chlorobromids verwendet, wie sie aus Ketochlorid beim Schütteln mit Bromcalcium entstehen. Das zweite Chloratom wird sehr viel schwieriger ausgetauscht. Arbeitet man mit der bisher benutzten Concentration an Bromwasserstoff, so erhält man Producte, die nicht mehr krystallisiren und mit conc. Schwefelsäure nur eine sehr rasch in Roth umschlagende violette Farbreaction geben. Es muss daher allzu grosser Ueberschuss von Bromwasserstoff vermieden und umso grössere Verdünnung angewendet werden, je bromreicher die Präparate bereits sind. Auch so bleibt meist ein Antheil ölig, der aber beim Anreiben der Rohproducte mit Petroläther in diesen übergeht, und die Ausbeuten sind nicht sehr gut. Damit erklären sich auch die Erfahrungen, die bei der Einwirkung von 2 Mol. Bromwasserstoff auf das Ketochlorid

gemacht wurden. Welche Nebenreaction sich hier abspielt, ist bis jetzt nicht aufgeklärt; vielleicht addirt die eine Aethylenbindung Bromwasserstoff; darauf deuten auch einige der erhaltenen analytischen Werthe hin. Die Versuche tragen einen vorläufigen Charakter und sollen zu einer Darstellung des Dibromids ausgearbeitet werden.

Die folgenden Versuche sind mit grösseren Substanzmengen durchgeführt, um die Behandlung mit Bromwasserstoff wiederholen zu können. Geringe Mengen Bromcalcium, die zur Sicherheit zugesetzt wurden, sind nach den vorangehenden Versuchen für die Reaction selbst bedeutungslos. Nach beendeter Einwirkung wurde die Hauptmenge des gelösten Halogenwasserstoffs an der Pumpe abgesaugt, der Rest durch Schütteln mit Kalk gebunden. Die weitere Isolirung des Reactionsproductes war die gleiche wie bei den früheren Versuchen. Analysirt wurden stets die Rohproducte. Sie waren bräunlich gefärbt, glichen äusserlich dem Chlorobromid, waren aber nicht in den charakteristischen grossen Blättern zu erhalten; die Farbreaction mit conc. Schwefelsäure war blauviolett mit rothviolettem Dichroismus.

Verwendet: 10,5 g (= Substanz A des früheren Versuchs) in 100 ccm Benzol und 90 ccm Lösung von Bromwasserstoff in Benzol (Gehalt: 0,45 normal; ber. für 1 Mol. = 70 ccm). Versuchsdauer: 15 Stunden. Schmelzp. 81 bis 82° (ab 76° schwaches, ab 80° starkes Sintern).

0,3063 g gaben 0,3131 AgBr + AgCl; 0,2481 AgCl.

Gef.: Br 38,15 Cl 3,11
entsprechend 29,22 pC. Chlorobromid.

Eine Lösung von 25 g Ketochlorid in 250 ccm Benzol wurde zunächst mit 40 g Bromcalcium geschüttelt, filtrirt, auf 200 ccm im Vacuum concentrirt und mit 220 ccm Bromwasserstoffbenzol (ber. f. 1 Mol. = 167 ccm) versetzt. Nach 5 1/2 Stunden wurde die Lösung von Halogenwasserstoff befreit, erneut im Vacuum auf 250 ccm concentrirt und der Einwirkung von 95 ccm Bromwasser-

stoff-Benzol 15 Stunden überlassen. Isolirt: 18,5 g. Schmelzp. 81—83° (Spuren erst bis 84°).

0,3269 g gaben 0,3338 AgBr + AgCl; 0,2600 AgCl.

Gef.:	Br	40,59	Cl	1,66
	entsprechend 15,65 pC. Chlorobromid.			

5 g dieser Substanz blieben mit 125 ccm Benzol und 25 ccm Bromwasserstoff-Benzol 20 Stunden stehen. Isolirt: 3,5 g. Schmelzp. 79—81° (klar bei 82,5°).

0,3073 g gaben 0,3081 AgBr + AgCl; 0,2368 AgCl.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ Br ₂	Gef.
Br	42,32	41,71
Cl	—	0,56
	entsprechend 5,22 pC. Chlorobromid.	

Eine analoge Einwirkung von *Chlorwasserstoff* ist bis jetzt nur an einem unreinen Chlorobromidpräparat geprüft worden, das nach der Analyse 41,2 pC. Dibromid enthielt. (Gef.: Br 32,16, Cl 6,25.) Da die Menge des zugesetzten Halogenwasserstoffs nicht genau bestimmt wurde, so kann der Versuch nur qualitativ zur Feststellung eines erfolgten Eintritts von Chlor verwerthet werden. Versuchsdauer: 20 Stunden.

0,2840 g gaben 0,2835 AgBr + AgCl; 0,2393 AgCl.

Gef.:	Br	27,98	Cl	8,43
	entsprechend 79,25 pC. Chlorobromid.			

Tertiärbutylchlorid und -bromid.

Die Untersuchung wird durch den niederen Siedepunkt der Halogenide erschwert, der die Verwendung der in Betracht kommenden hydroxylfreien Lösungsmittel ausschliesst. Die Versuche mussten daher aus experimentellen Gründen mit grösseren Mengen der unverdünnten Substanz ausgeführt werden; in Folge dessen war es nicht immer möglich, die Agentien in molekularen Mengen zur Einwirkung zu bringen. Die Reactionproducte wurden stets unter Feuchtigkeitsabschluss direct in den Fractionirkolben filtrirt, möglichst vollständig überdestillirt und direct nach Carius analysirt.

Chlorid (Siedep. 50—52°) und *Bromcalcium*: 25 ccm blieben über einer ungewogenen Menge Bromcalcium 72 Stunden stehen. Siedep. 50° (letzte Tropfen bei 53°).

0,3736 g gaben 0,5704 AgBr + AgCl; 0,5705 AgCl.

	Ber. für C_4H_9Cl	Gef.
Cl	38,38	37,78
Br	—	0,00

Bei einer Wiederholung kamen auf 10 g Chlorid 20 g fein gepulvertes Bromcalcium (ber. f. 1 Mol. = 21,6 g) zur Anwendung. Die Flüssigkeit war fast aufgesaugt. Versuchsdauer: 24 Stunden. Der Versuch wurde öfters geschüttelt. Siedep. 50—52°.

I. 0,3193 g gaben 0,4863 AgBr + AgCl; 0,4863 AgCl.

II. 0,3035 g „ 0,4639 AgBr + AgCl; 0,4639 AgCl.

Gef.: I	Cl	37,68	Br	—
II	Cl	37,81	Br	—

Bromid (Siedep. 71—72°) und *Chlorcalcium*: Verwendet: 23 ccm und eine ungewogene Menge Chlorcalcium, die schätzungsweise erheblich geringer war als die für ein Molekül berechnete. Versuchsdauer: 72 Stunden. Siedep. 72—73° (erster Tropfen bei 70°, letzter bei 75°). Die Flüssigkeit war vor der Destillation schwach gelblich.

I. 0,3186 g gaben 0,4364 AgBr + AgCl; 0,3350 AgCl.

II. 0,3024 g „ 0,4132 AgBr + AgCl; 0,3166 AgCl.

	Ber. für C_4H_9Br	Gef.	
		I	II
Br	58,39	57,22	57,43
Cl	—	0,62	0,42 ⁷¹⁾

Wiederholung mit einer Versuchsdauer von 45 Stunden. Siedep. 71—72°.

0,3353 g gaben 0,4596 AgBr + AgCl; 0,3522 AgCl.

Gef.:	Br	57,58	Cl	0,44
-------	----	-------	----	------

⁷¹⁾ Die Analyse des verwendeten Bromids ergab:

0,3157 g gaben 0,4308 AgBr + AgCl; 0,3294 AgCl.

Gef.:	Br	57,74	Cl	0,19
-------	----	-------	----	------

Einwirkung freier Halogenwasserstoffsäuren.

Die molekularen Mengen Halogenwasserstoff lösen sich nicht in den unverdünnten Halogeniden. Wo nichts anderes bemerkt ist, wurde daher einfach scharf getrockneter Halogenwasserstoff durchgeleitet,⁷²⁾ bis die Präparate stark rauchten. Zur Sicherheit gaben wir einige Körnchen Brom- bzw. Chlorcalcium zu, die nach den vorhergehenden Versuchen das Resultat kaum beeinflussen konnten. Schwierigkeit bot die Entfernung des gelösten Halogenwasserstoffs nach beendetem Versuch, da einfaches Absaugen an der Pumpe nicht zum Ziele führt, beide Halogenide aber, wie wir uns überzeugten, beim Durchschütteln mit Wasser momentan und mit verschiedener Geschwindigkeit Halogenwasserstoff abspalten. Schliesslich kamen wir zum Ziel, indem wir unter sorgfältiger Kühlung mit einer guten Kältemischung nur wenige Minuten an der Pumpe absaugten, um die Hauptmenge zu entfernen, und dann die kalte Flüssigkeit kurze Zeit energisch mit feingekörntem Kalk schüttelten, filtrirten und destillirten.⁷³⁾ Raucht das Destillat noch, so ist nicht genug geschüttelt worden; die Behandlung mit Kalk muss dann wiederholt werden. Die destillirten Präparate sind stets farblos.

Chlorid und Bromwasserstoff: Versuchsdauer: 20 Stunden. Die Flüssigkeit war ganz schwach gelblich gefärbt. Siedep. 50—52° (einige Tropfen bis 57°).

0,3245 g gaben 0,4904 AgBr + AgCl; 0,4806 AgCl.

Gef.: Cl 34,23 Br 5,43

entsprechend 9,30 pC. Bromid.

Bei dem folgenden Versuch wurde zunächst 1½ Stunden langsam Bromwasserstoff durchgeleitet, und nach 16 stündigem Stehen das Einleiten noch weitere vier

⁷²⁾ Der verwendete Bromwasserstoff wurde aus Anthracen dargestellt und durch eine mit Anthracen gefüllte Röhre von mitgerissenem Brom befreit.

⁷³⁾ Wir überzeugten uns durch einen Controlversuch, dass das Bromid hierbei nicht verändert wird. Siedepunkt eines mit Kalk geschüttelten und filtrirten Präparats: 71—72°.

Stunden fortgesetzt. Die so behandelte hellgelbe Flüssigkeit blieb dann noch weitere 48 Stunden stehen. Siedepunkt 57—62° (bei 51° Beginn, letzte Reste bis 68°).

0,3191 g gaben 0,4664 AgBr + AgCl; 0,4257 AgCl.

Gef.: Cl 22,82 Br 22,93

entsprechend 39,27 pC. Bromid.

Bromid und Chlorwasserstoff: Versuchsdauer: 20 Stunden. Die Flüssigkeit war schwach gelblich gefärbt. Siedep. 71—72°. Die folgenden Analysen entsprechen zwei verschiedenen Versuchen.

I. 0,3267 g gaben 0,4432 AgBr + AgCl; 0,3405 AgCl.

II. 0,3627 g „ 0,4937 AgBr + AgCl; 0,3790 AgCl.

Gef.: I Br 56,51 Cl 0,71 entsprechend 1,86 pC. Chlorid.

II Br 56,85 Cl 0,62 „ 1,62 pC. „

Einwirkung von Wasser auf Tertiärbutylchlorid und -bromid.

Die folgenden Tabellen enthalten die analytischen Daten, welche den im theoretischen Theil mitgetheilten Curven der Reactionsgeschwindigkeit zu Grunde liegen. Ueber die Versuchsanordnung vergl. die Arbeit von Straus und Hüssy,⁷⁴⁾ nur wurden zu den einzelnen Titrationen je 25 ccm verwendet. Die Temperatur betrug 20°.

Chlorid: 1,0880 g in 150 ccm Aether mit 250 ccm äthergesättigtem Wasser.

Zeit Stun- den	Verbrauch an 0,1051 n-KOH pro 25 ccm	Gesamtver- brauch $\frac{n}{10}$ -KOH berechnet	Abgespaltene HCl in pC. der Theorie	HCl be- rechnet pC.
$\frac{1}{4}$	0,6	6,306	5,36	} 39,46
$\frac{1}{2}$	0,6	6,306	5,36	
1	1,10	10,51	8,94	
3	2,60	21,55	18,32	
6	4,75	35,10	29,84	
21	10,55	65,58	55,76	
30	13,45	77,77	66,12	
46	15,55	84,40	71,76	

⁷⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2169 (1909).

Bromid: 1,1349 g in 150 ccm Aether mit 250 ccm äthergesättigtem Wasser.

Zeit Stunden	Verbrauch an 0,1051 n-KOH pro 25 ccm	Gesamtver- brauch $\frac{n}{10}$ -KOH berechnet	Abgespaltene HBr in pC. der Theorie	HBr be- rechnet pC.
$\frac{1}{4}$	1,55	16,29	19,67	} 59,12
$\frac{1}{2}$	2,85	28,59	34,52	
1	4,60	43,30	52,27	
3	8,20	69,79	84,25	
6	9,65	78,93	95,29	
17	10,10	81,29	98,14	
42	10,10	81,29	98,14	

Bei einem Theil dieser Arbeit erfreute ich mich der Unterstützung von Dr. Hans Schindler, dem ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte.